

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND VIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1885.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 32.

MIT SIEBEN FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1885.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

I N H A L T

des zweiunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(23. Juli 1885.)

	Seite
M. v. Stojentin: Ueber die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins	1
J. Spohr: Ueber den Einfluss der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren.	
I. Abhandlung	32
G. Roll und O. Hölz: Benzyläther bromirter Nitrophenole und ihr Verhalten bei der Reduction	56
F. Schütt: p-Brom-o-Amidophenol	61
O. Hölz: Bromamidophenole	65
Ph. Wagner: Ueber m-Phenetidin	70
F. Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen. Zweite Abhandlung: F. Stohmann und H. Wilsing: Ueber die spezifische Wärme und die Schmelzwärme der Myristinsäure und der Laurinsäure	80
Dritte Abhandlung: F. Stohmann und P. Rodatz: Ueber die Verbrennungswärme der Laurinsäure und der Myristinsäure	93
Al. Ehrenberg: Ueber Fulminursäure I.	97
Derselbe: Ueber Chlor- und Bromfulminursäure	111

	Seite
C. Willgerodt: Ueber Pikrylsulfonsäure und pikrylsulfonsaures Natron	117
E. Reyer: Ueber Erstarren	120
N. v. Klobukow: Zur Frage über den Zusammenhang zwischen Molekularstruktur und Lichtabsorptionserscheinungen	122
C. Beyer: Ueber α - γ -Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholepidins (vorläufige Mittheilung)	125
M. Striegler: Ueber Melanurensäure (vorläuf. Mittheilung)	128

Viertes und fünftes Heft.

(20. August 1885.)

E. Hilsebein: Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Mekonsäure	129
F. Krippendorff: Ueber das Oxykomazin	153
E. Mennel: Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Komensäure	176
R. Schneider: Ueber das Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür	187
E. v. Meyer: Bemerkung zu vorstehender Abhandlung	210
Th. Thomsen: Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen	211
Al. Ehrenberg: Ueber Natriumfulminat	230
Derselbe: Elementaranalytische Verbrennung von Gasen	234
A. Pfungst: Versuche über Nitromethan (vorl. Mittheilung)	237
B. Hütte: Notiz über Phenylparamid	238
W. Pfitzinger: Ueber ein Dimethyltoluchinolin (vorläuf. Notiz)	240

Sechstes, siebentes, achtes und neuntes Heft.

(10. October 1885.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig, mitgetheilt von E. v. Meyer.

I. H. Schoene: Ueber Chlorcarbonylsulfamyl und seine Einwirkung auf stickstoffhaltige Verbindungen	241
--	-----

	Seite
II. M. Seidel: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff	261
III. Fr. Gumpert: Zur Kenntniss des isocyansauren Phenyls	278
W. Ostwald: Elektrochemische Studien. Dritte Abhandlung: Ueber den Einfluss der Zusammensetzung und Constitution der Sären auf ihre elektrische Leitfähigkeit	300
Fr. Knapp: Ultramarinblau auf nassem Wege	375
H. Schulze: Ueber das Verhalten von seleniger zu schweflicher Säure	390
Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann	407
F. Stohmann und P. Rodatz: Ueber den Wärmewerth der Säuren der Fettsäurereihe (vierte Abhandlung)	407
F. Stohmann: Ueber die thermochemischen Beziehungen der Säuren und Alkohole der Fettsäurereihe	420
J. Walter: Apparate für chemische Laboratorien (Exsiccator mit Heizvorrichtung; Tropftrichter)	425
E. von Meyer: Kleine Mittheilungen	429
L. Henry: Ueber einige Methylenverbindungen	431

Zehntes Heft.

(7. November 1885.)

E. Schulze: Zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kürbiskeimlinge	433
L. Scholvien; Beiträge zur Kenntniss der Knallsäure	461
C. Beyer: Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin. Entgegnung an C. Engler und P. Riehm	489
E. von Meyer: Bemerkungen zu vorstehender „Entgegnung“	491
A. Carnot und M. Proromant: Neue analytische Bestimmung von Cadmium	492
L. Lindet: Ueber Verbindungen des Bromgolds mit Phosphor-bromür, resp. -chlorür	494
A. Grandval und H. Lajoux: Nachweis und schnelle Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure in der Luft, dem Wasser etc.	495

Elftes Heft.
(6. December 1885.)

	Seite
Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan	497
23. J. Kanonnikoff: Untersuchungen über das Licht- brechungsvermögen chemischen Verbindungen (II. Ab- handlung)	497
W. H. Perkin: Ueber die magnetische Circular-Polarisation der Verbindungen im Verhältniss zu deren chemischen Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung und specifischen Gewichte der untersuchten Körper. (Fortsetzung und Schluss)	523
K. Elbs u. E. Tölle: Zur Kenntniss der Triphenylessigsäure	622
J. H. Reed: Ueber ein Dimethylnaphtochinolin (vorläufige Mittheilung)	630
Berichtigungen	631
Register	632



Ueber die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins;

von

M. v. Stojentin.

Zu den Versuchen, das Chlorid der Aetheroxalsäure auf (phenylirte) Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins einwirken zu lassen, fühlte ich mich veranlasst, einerseits, weil gerade in dieser Richtung die Reactionsfähigkeit des Aethoxalylchlorids noch nicht untersucht worden ist, andererseits aber die wenigen, mit obigem Säurechlorid angestellten Experimente dessen Wichtigkeit für die synthetische Darstellung vieler Verbindungen zeigte. Ferner galt es festzustellen, ob das Aethoxalylchlorid, wie vielfach angenommen, das Oxalsäureradical (C_2O_2)" direct in die damit behandelten Körper einführt, oder ob es auch in anderer Weise zu wirken fähig ist.

Zuerst wies Henry¹⁾ darauf hin, dass mittelst Aethoxalylchlorid synthetisch Oxalylverbindungen, welche der Harnsäuregruppe angehören, dargestellt werden können. Derselbe erhielt durch die Einwirkung genannten Säurechlorids auf Harnstoff oxalursaures Aethyl. Zu demselben Resultat gelangte durch die gleiche Reaction Salomon.²⁾ Barbaglia und Ossikovsky suchten, durch Umwandlung von Aethoxalylchlorid in das entsprechende Cyanid Mesoxalsäure darzustellen, doch gelang ihnen dieser Versuch nicht. Weiter ist die Einwirkung des Aethoxalylchlorids auf Quecksilberdiphenyl, sowie Dimethylanilin studirt, wobei sich

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 9, 599.

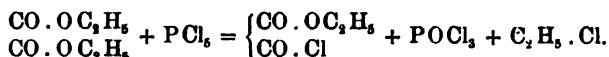
²⁾ Das. S. 376.

2 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

Phenylglyoxylsäure, bezw. Dimethylamidophenylglyoxylsäure bilden. Endlich liess noch Peitzsch¹⁾ Aethoxalylchlorid auf Schwefelharnstoff einwirken und erhielt ein complicirt zusammengesetztes, schwefelhaltiges Produkt, hat aber seitdem weitere Resultate nicht veröffentlicht.

Zur Darstellung des Aethoxalylchlorids, $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{Cl} \end{array} \right.$

diente die von V. v. Richter²⁾ angegebene vortreffliche Methode. Man lässt längere Zeit Fünffach-Chlorphosphor auf Oxaläther, unter starkem Erwärmen am Rückflusskühler, einwirken. Die Reaction ist als beendet zu betrachten, sobald die Entwicklung von Chloräthyl vorüber ist. Der Process geht vor sich nach der Gleichung:



Vom erhaltenen Produkt destillirt man das Phosphoroxychlorid ab und fractionirt die von etwa 130° an aufgefangene Flüssigkeit mehrere Male. Das zuerst übergegangene Phosphoroxychlorid muss jedoch, da es immer eine beträchtliche Menge Aethoxalylchlorid mit überreisst, zu öfteren Malen rectificirt werden. Die Ausbeute an Aethoxalylchlorid ist alsdann eine ganz vorzügliche.

Was die Haltbarkeit des genannten Säurechlorids anbetrifft, so ist dieselbe nicht so gering, als vielfach angenommen wird. In vorher wohlgetrockneten und bis an den Hals gefüllten, kleinen Flaschen zu etwa 60 Grm. Inhalt, welche gut verschlossen (paraffinirt und mit Blase zugebunden) waren, habe ich dasselbe fast ein Jahr lang, völlig unzersetzt, aufheben können.

I. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfharnstoff.

Auf Diphenylsulfharnstoff wirkt Aethoxalylchlorid äusserst heftig ein. Wird der erstere in trockenem Zustande angewandt, so saugt er sehr begierig das Säurechlorid auf, von

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 7, 896.

²⁾ Das. 10, 2228.

welchem in Folge dessen zur Vollendung der Reaction ein bedeutender Ueberschuss nöthig wird. Man löst daher am besten zwei Moleküle Diphenylsulfoharnstoff in Benzol und lässt, bei gelindem Erwärmen am Rückflusskühler, ein Molekül Aethoxalylchlorid hinzutropfen. Sofort tritt eine sehr energische Reaction ein. Ströme von Kohlensäure und Chloräthyl gehen fort. Kohlenoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. Sobald die Entwicklung von Chloräthyl aufgehört hat, oder hinzugetropftes Aethoxalylchlorid keine Wirkung mehr ausübt, ist die Reaction beendet, und aus der Benzollösung, welche eine tiefgelbe Farbe angenommen hat und in Folge des in ihr befindlichen überschüssigen Säurechlorids einen äusserst heftigen Geruch aushaucht, scheiden sich bei dem Erkalten sehr verfilzt krystallisirende, haarfeine, gelbe Nadelchen aus, welche durch Thierkohle nicht entfärbt werden können. Dieselben sind löslich in sehr viel heissem absolutem Alkohol, fallen jedoch, sowie die Lösung etwas erkaltet, auf einmal teigartig wieder aus. Ferner lösen sich dieselben in Aether, nicht aber in Wasser. Mit letzterem gekocht, zersetzt sich das Produkt theilweise, was sich durch einen eigenthümlichen Geruch zu erkennen giebt. Die Verbindung schmilzt bei 231°.

Ausbeute: 33 Grm. Diphenylsulfoharnstoff und 23 Grm. Aethoxalylchlorid gaben 40 Grm. der neuen Substanz.

In der Mutterlauge derselben wurde Anilin nachgewiesen. Der Körper enthält Schwefel; Chlor ist nicht eingetreten. Zur Analyse wurde das Produkt mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° bis 110° im Luftbad getrocknet. Bei dem Erwärmen auf höhere Temperatur trat ein an Phenylsenföl erinnernder Geruch auf.

Analyse:

1) Angewandt 0,1776 Grm. Substanz; erhalten durch Verbrennen mit Kupferoxyd u. chromsaurem Blei 0,4188 Grm. CO₂ (entspr. 0,1142 Grm. C) und 0,0725 Grm. H₂O (entspr. 0,0080 Grm. H).

2) Angewandt 0,2736 Grm. Substanz; erhalten durch Verbrennen mit Kupferoxyd u. chromsaurem Blei 0,6474 Grm. CO₂ (entspr. 0,1765 Grm. C) und 0,1141 Grm. H₂O (entspr. 0,0123 Grm. H).

3) Angewandt 0,1118 Grm. Substanz; erhalten 10 Ccm. N bei 18° und 758 Mm. Bar. = 10,30 % N.

4 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

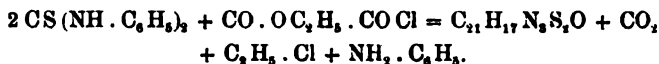
4) Angewandt 0,1643 Grm. Substanz; erhalten 15,00 Ccm. N bei 20° und 755 Mm. Bar.

5) Angewandt 0,2922 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit kohlen-saurem Natron und chlo-saurem Kali und Füllen mit Chlor-barium 0,3434 Grm. BaSO₄ (entspr. 0,0471 Grm. S).

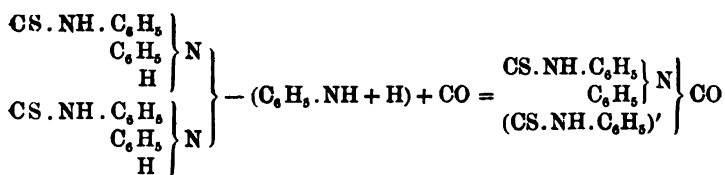
Hiernach ergibt sich für die Verbindung die empirische Zusammensetzung: C₂₁H₁₇N₃S₂O.

Berechnet		Gefunden.				
für C ₂₁ H ₁₇ N ₃ S ₂ O.		1.	2.	3.	4.	5.
C ₂₁ = 252 = 64,45 %	C	64,30	64,51	—	—	—
H ₁₇ = 17 = 4,34 „	H	4,50	4,80	—	—	—
N ₃ = 42 = 10,74 „	N	—	—	10,30	10,35	—
S ₂ = 64 = 16,11 „	S	—	—	—	—	16,10
O = 16 = 4,05 „	O	—	—	—	—	—
391	99,69					

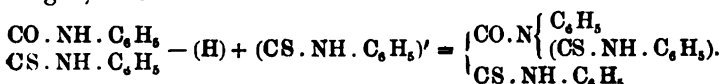
Demgemäss ging der Process derart vor sich, dass zwei Moleküle Diphenylsulfoharnstoff und ein Molekül Aethoxalylchlorid in Reaction traten unter der Bildung des neuen Produktes C₂₁H₁₇N₃S₂O, wobei nebenher Chloräthyl, Kohlen-säure und Anilin abgespalten wurden, wie aus folgender Gleichung erhellt:



Die Constitution des neuen Körpers, welche durch die nachfolgenden Versuche mit hinlänglicher Sicherheit festgestellt ist, lässt sich in folgender Weise deuten. Denkt man sich von zwei Molekülen Diphenylsulfoharnstoff die Elemente eines Moleküls Anilin, und zwar Anilid (NH.C₆H₅) des einen, sowie ein Atom Wasserstoff des anderen Moleküls Diphenylsulfoharnstoff, abgespalten und an deren Stelle Carbonyl eingetreten, so resultirt eine Verbindung, die man ansehen kann entweder als Carbonylderivat des Diphenylsulfoharnstoffs, welches im Sinne folgender Gleichung entstanden ist:



oder aber als Thiooxanilid, in welchem das einwertige Radical (CS. NH. C₆H₅) an Stelle eines Wasserstoffatoms fungirt, also:



Diese letztere Auffassung verdient ihrer Einfachheit wegen den Vorzug vor der zuerst erwähnten. Hiernach ist das Produkt zu bezeichnen als:

Thiocarbanilidothiooxanilid.¹⁾

Dieser Name soll bei den weiteren Versuchen für obestehende Verbindung gebraucht werden.

Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich die Substanz, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, mit einem eigenthümlichen, höchst stechendem Geruch.

In concentrirter Schwefelsäure ist Thiocarbanilidothio-

¹⁾ Es erscheint hierbei auffällig, dass aus dieser durch die Einwirkung von Aethoxylylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff erhaltenen Verbindung, obgleich dieselbe Oxalylyl, C₂O₂, nicht enthält, dennoch bei Behandeln mit AgNO₃ ein Oxalsäureabkömmling, der Diphenyloxalylharnstoff (siehe S. 10) entsteht. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Claus, der mich hierauf aufmerksam machte, führte ich deshalb von dieser Substanz, nachdem sie mehrere Male sorgfältig aus viel Alkohol umkrystallisirt war, noch einige weitere Analysen aus, welche die früheren Resultate vollkommen bestätigten.

1) Angewandt 0,2722 Grm. Substanz; erhalten 0,6414 Grm. CO₂ (entspr. 0,1749 Grm. C) und 0,1101 Grm. H₂O (entspr. 0,0122 Grm. H) = 64,25 % C und 4,48 % H.

2) Angewandt 0,1925 Grm. Substanz; erhalten 0,4545 Grm. CO₂ (entspr. 0,1239 Grm. C) und 0,0800 Grm. H₂O (entspr. 0,0088 Grm. H) = 64,36 % C und 4,57 % H.

3) Angewandt: 0,2479 Grm. Substanz; erhalten 22,6 Ccm. N bei 11° und 733 Mm. Bar. = 10,61 % N.

6 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

oxanilid löslich, ebenso in Anilin, in letzterem mit blutrother Farbe. Von wässrigen Alkalien wird es bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Schwefelwasserstoff gelöst und aus der erhaltenen Flüssigkeit durch Säuren theilweise wieder abgeschieden.

Digerirt man aber Thiocarbanilidthiooxanilid längere Zeit mit Natronlauge, so zersetzt es sich völlig, indem Schwefelwasserstoff sowie Schwefelmetall entstehen, und aus der alkalischen Lösung, in welcher geringe, braune, wolkige Massen schwimmen, wird durch Säuren nichts mehr ausgefällt; auch Oxalsäure konnte in derselben nicht nachgewiesen werden. Wird Thiocarbanilidthiooxanilid mit rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und bis auf 200° erhitzt, so entströmen bei dem Oeffnen des letzteren Gase mit deutlich erkennbarem Petroleumgeruch, sowie viel Schwefelwasserstoff. Hiernach scheint ein vollkommener Zerfall des Körpers stattgefunden zu haben.

Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Thiocarbanilidthiooxanilid.

Behandelt man das soeben beschriebene Thiocarbanilidthiooxanilid mit rother rauchender Salpetersäure, so löst es sich in derselben unter heftiger Entwicklung von Untersalpetersäure ganz auf. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaction. Wird sodann die entstandene Flüssigkeit, nach dem Verjagen der rothen Dämpfe, in kaltes Wasser eingetragen, so fällt ein gelblichweisser Niederschlag von krystallinischer Beschaffenheit zu Boden. Derselbe besteht aus mikroskopischen Prismen, welche sich spurenweise in heissem Wasser und etwas mehr in sehr viel kochendem absolutem Alkohol lösen. In beiden Fällen wird jedoch der Körper zersetzt, die erhaltenen Lösungen sind gelblich gefärbt und riechen schwach nach Bittermandelöl. In Aether, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist das Produkt ganz unlöslich, etwas löslich in Eisessig. Die Verbindung schmilzt bei 235°, enthält noch Schwefel und reagirt in Lösung schwach sauer. Ein Theil des Schwefels des Thiocarbanilidthiooxanilids ist ausgetreten und durch die Sal-

auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins. 7

petersäure zu Schwefelsäure, welche in der Mutterlauge mittelst Chlorbaryum nachgewiesen wurde, oxydirt worden. Verbrennungen von aus Alkohol umkrystallisirter Substanz ergaben verschiedene Resultate, mit wechselndem, aber stets zu hohem Kohlenstoffgehalt. Daher wurde die Verbindung zur Analyse nur bis zum letzten Entfernen aller Säure mit sehr kaltem Wasser und mit Aether ausgewaschen und sodann längere Zeit über Schwefelsäure, endlich bei 100° im Luftbad getrocknet.

Analyse:

1) Angewandt 0,3774 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd u. chromsaurem Blei 0,7008 Grm. CO₂ (entspr. 0,1911 Grm. C) und 0,0924 Grm. H₂O (entspr. 0,0102 Grm. H).

2) Angewandt 0,6634 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd u. chromsaurem Blei 1,2205 Grm. CO₂ (entspr. 0,3328 Grm. C) und 0,1574 Grm. H₂O (entspr. 0,0174 Grm. H).

3) Angewandt 0,3459 Grm. Substanz; erhalten 48,8 Ccm. N bei 19° und 751 Mm. Bar.

4) Angewandt 0,3089 Grm. Substanz; erhalten 42,2 Ccm. N bei 19° und 752 Mm. Bar.

5) Angewandt 0,2443 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit kohlensaurem Natron und chloresaurem Kali und nachherigem Fällen der entstandenen Schwefelsäure mittelst Chlorbarium 0,1602 Grm. BaSO₄ (entspr. 0,0220 Grm. S).

6) Angewandt 0,3071 Grm. Substanz; erhalten bei derselben Behandlung (wie in No. 5) 0,2015 Grm. BaSO₄ (entspr. 0,0276 Grm. S).

Hieraus ergibt sich für die Verbindung die empirische Zusammensetzung: C₁₅H₈N₄SO₅.

Berechnet für C ₁₅ H ₈ N ₄ SO ₅ .	Gefunden.					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C ₁₅ = 180 = 50,56 % C	50,16	50,63	—	—	—	—
H ₈ = 8 = 2,24 „ H	2,62	2,70	—	—	—	—
N ₄ = 56 = 15,73 „ N	—	—	16,02	15,94	—	—
S = 32 = 8,98 „ S	—	—	—	—	9,00	8,98
O ₅ = 80 = 22,49 „ O	—	—	—	—	—	—
356 100,00						

Diese Verbindung zersetzt sich, wenn sie mit rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und bis 200° erhitzt wird, unter Bildung eigenthümlicher Kohlen-

8 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

wasserstoffe. Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure misslangen.

Wie aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten des Körpers gegen Alkalien erhellt, ist derselbe ein Nitroprodukt, welches Nitrophenyl enthält. Jedoch ist die Constitution obiger Verbindung noch nicht völlig aufgeklärt.

Verhalten des obigen Nitroproduktes gegen Alkalien. (Paranitroanilin.)

Bringt man zu dem aus Thiocarbanilidithiooxanilid erhaltenen Nitroprodukt wässrige Alkalien, so wird dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller jedoch beim Erwärmen unter Gelbfärbung aufgelöst. Kocht man die erhaltene Flüssigkeit, so tritt ein intensiver Geruch nach Bittermandelöl auf. Ein Theil der alkalischen Lösung wurde der Destillation unterworfen, wobei ein gelbes, sehr stark nach Ammoniak und nur schwach nach Bittermandelöl riechendes, wässriges Produkt überging, aus welchem nichts auskrystallisirte. Aus dem anderen Theil des in Natronlauge gelösten Nitroproduktes krystallisirten schöne, grössere, gelbe Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Wasser lösten und constant bei 147° schmolzen. Dieselben waren schwefelfrei.

Die Analyse des zu öfteren Malen aus Alkohol umkrystallisirten und bis 100° im Luftbad getrockneten Produktes ergab nachfolgende Zahlen:

1) Angewandt 0,7158 Grm. Substanz; erhalten 126,4 Ccm. N bei $16,5^{\circ}$ und 759 Mm. Bar.

2) Angewandt 0,1584 Grm. Substanz; erhalten 0,3027 Grm. CO_2 (entspr. 0,0825 Grm. C) u. 0,0653 Grm. H_2O (entspr. 0,072 Grm. H).

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung:



Berechnet für $\text{C}_8 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_2$.	Gefunden.	
	1.	2.
$\text{C}_8 = 72 = 52,17\%$ C	—	52,08
$\text{H}_6 = 6 = 4,34$ „ H	—	4,54
$\text{N}_2 = 28 = 20,28$ „ N	20,55	—
$\text{O}_2 = 32 = 23,21$ „ O	—	—
138	100,00	

Aus dieser Zusammensetzung sowohl, als auch aus dem ganzen übrigen Verhalten der Verbindung ergibt sich, dass dieselbe

Paranitroanilin ($C_6H_4(NO_2)NH_2$) ist.

Versetzt man die vom p-Nitroanilin abgesaugte, wässrige, alkalische Mutterlauge mit Alkohol, so fällt ein weisses, flockiges Pulver zu Boden, welches schwefelhaltig ist, mit russender Flamme verbrennt und nach dem Glühen auf dem Platinblech kohlen-saures Natron hinterlässt. Da jedoch die von diesem Körper erhaltenen Mengen stets nur sehr gering waren, so stand zur Ausführung der Elementaranalyse nicht genügend Substanz zur Verfügung.

Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Thiocarbanilidothiooxanilid. (Diphenylparabansäure.)

Durch die Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Thiocarbanilidothiooxanilid gelang es, letzteres völlig zu entschwefeln. Zu diesem Behufe löst man dasselbe unter starkem Erwärmen am Rückflusskühler in sehr viel absolutem Alkohol und lässt dazu, unter fortwährendem Erhitzen, in Weingeist gelöstes salpetersaures Silber hinzutropfen. Sofort fällt schwarzes Schwefelsilber zu Boden. Die Reaction ist beendet, wenn auf Zusatz von weiterem Silbernitrat kein Niederschlag mehr entsteht. Das etwa überschüssige salpetersaure Silber entfernt man am besten vor dem Filtriren durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter, wässriger Salzsäure. Aus der vom Schwefel- und Chlorsilber befreiten Lösung scheiden sich bei dem Erkalten schöne, weisse Nadelchen ab, die auch, ähnlich wie das Thiocarbanilidothiooxanilid, eine verfilzte Masse bilden. Dieselben sind völlig schwefelfrei, leicht löslich in Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser. Sie schmelzen constant bei 204° .

Analyse:

1) Angewandt 0,2657 Grm. Substanz; erhalten 0,6563 Grm. CO_2 (entspr. 0,1789 Grm. C) und 0,0971 Grm. H_2O (entspr. 0,0107 Grm. H).

2) Angewandt 0,2877 Grm. Substanz; erhalten 0,7089 Grm. CO_2 (entspr. 0,1933 Grm. C) und 0,1031 Grm. H_2O (entspr. 0,0114 Grm. H).

3) Angewandt 0,1582 Grm. Substanz; erhalten 14 Ccm. N bei 14° und 764 Mm. Bar.

10 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

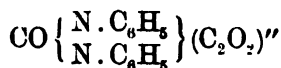
Hiernach hat der Körper die Zusammensetzung:



Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_3$.	Gefunden.		
	1.	2.	3.
$C_{15} = 180 = 67,66\% \text{ C}$	67,33	67,26	—
$H_{10} = 10 = 3,75\% \text{ H}$	4,02	3,96	—
$N_2 = 28 = 10,52\% \text{ N}$	—	—	10,46
$O_3 = 48 = 18,04\% \text{ O}$	—	—	—
266	99,97		

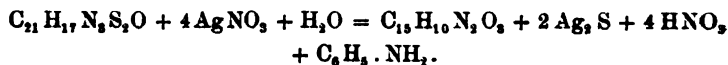
Wird dieses Produkt mit Alkalien gekocht, so zerfällt es in Anilin, Oxalsäure und Kohlensäure. Durch diese Reaction und ihre übrigen Eigenschaften giebt sich die Verbindung als die auch schon auf andere Weise dargestellte

Diphenylparabansäure = Diphenyloxalylharnstoff:

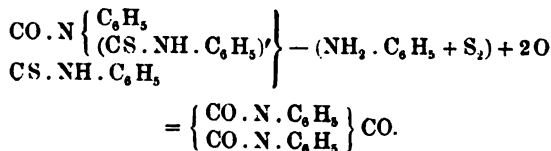


zu erkennen.

Die Bildung derselben geht dadurch vor sich, dass ein Molecul Thiocarbanilidthiooxanilid mit vier Molekülen Silbernitrat in Wechselwirkung tritt, wobei einerseits Schwefelsilber, Salpetersäure und Anilin, andererseits Diphenylparabansäure gebildet werden, wie aus folgender Gleichung erhellt:

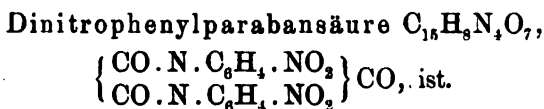


Die Ableitung der Entstehung des Diphenyloxalylharnstoffes aus dem Thiocarbanilidthiooxanilid ist leicht zu erklären, derart, dass aus letzterem sich die Elemente eines Moleküls Anilin abspalten, und an die Stelle der beiden Schwefelatome Sauerstoff tritt. Diesen Vorgang erläutert die folgende Gleichung:



Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure
auf Diphenylparabansäure.
(Dinitrophenylparabansäure.)

Diphenylparabansäure löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in rother rauchender Salpetersäure, ohne dass dabei eine bemerkbare Reaction auftritt. Trägt man die erhaltene Flüssigkeit in kaltes Wasser ein, so scheiden sich sofort kleine, weisse prismatische Nadeln ab, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind und, mit wässrigen Alkalien erhitzt, Nitroanilin liefern. Die Elementaranalyse ergab, dass der Körper:



Analyse:

1) Angewandt 0,2880 Grm. Substanz; erhalten 39,4 Ccm. N bei 12° und 739 Mm. Bar.

2) Angewandt 0,3781 Grm. Substanz; erhalten 0,7017 Grm. CO_2 (entspr. 0,1913 Grm. C) und 0,0838 Grm. H_2O (entspr. 0,0093 Grm. H).

Berechnet für $C_{15}H_8N_4O_7$.	Gefunden.	
	1.	2.
$C_{15} = 180 = 50,56\%$ C	—	50,58
$H_8 = 8 = 2,21$ „ H	—	2,46
$N_4 = 56 = 15,73$ „ N	15,83	—
$O_7 = 112 = 31,50$ „ O	—	—
356 100,00		

Bildung von Oxalyltriphenylguanidin aus Thiocarbanilidothiooxanilid.

Im Vorstehenden wurde die Reaction von Silbernitrat allein auf Thiocarbanilidothiooxanilid beschrieben. Lässt man nun auf obige Verbindung salpetersaures Silber in Gegenwart von Anilin einwirken, so resultirt nicht Diphenylparabansäure, sondern ein anderes Produkt, welches am besten auf folgende Weise dargestellt wird.

Man trägt Thiocarbanilidothiooxanilid in Anilin ein, in welchem es sich (wie schon oben angeführt wurde) leicht mit

12 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalychlorid

tiefrother Farbe löst. Die so erhaltene dickflüssige Lösung wird mit absolutem Alkohol verdünnt und dazu, unter Erwärmen am Rückflusskühler, langsam (in Weingeist gelöstes) Silbernitrat hinzugesetzt. Auch hier fällt, wie bei der Darstellung von Diphenylparabansäure, sofort Schwefelsilber nieder. Das überschüssige salpetersaure Silber entfernt man am besten vor dem Filtriren durch Zusatz von verdünnter wässriger Salzsäure. Aus der vom Chlor- und Schwefelsilber befreiten, dunkelroth-braun gefärbten Flüssigkeit krystallisiren schöne, gelbe Prismen, die man jedoch noch mit Wasserdämpfen behandeln muss, um sie völlig frei von etwa anhängendem Anilin zu erhalten. Zur Analyse krystallisirt man dieselben aus Alkohol um. Die Verbindung schmilzt gegen 230° und bleibt auch nach längerem Digeriren mit Thierkohle schwach gelb gefärbt.

Analyse:

1) Angewandt 0,8155 Grm. Substanz; erhalten 0,8565 Grm. CO_2 (entspr. 0,2335 Grm. C) und 0,1350 Grm. H_2O (entspr. 0,0150 Grm. H).

2) Angewandt 0,1665 Grm. Substanz; erhalten 17,6 Ccm. N bei 14° und 749 Mm. Bar.

3) Angewandt 0,4582 Grm. Substanz; erhalten 50,6 Ccm. N bei 23° und 757 Mm. Bar.

Der Körper enthielt trotz mehrfachen Umkrystallisirens noch ganz geringe Spuren von Schwefel; jedoch wurde die Analyse hiervon nicht beeinflusst: 0,3049 Grm. Substanz gaben 0,12 % S.)

Die empirische Zusammensetzung der Verbindung ist deshalb: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$.

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$.	Gefunden.		
	1.	2.	3.
$\text{C}_{21} = 252 = 73,90\%$ C	74,00	—	—
$\text{H}_{15} = 15 = 4,40$ „ H	4,75	—	—
$\text{N}_3 = 42 = 12,31$ „ N	—	12,25	12,39
$\text{O}_2 = 32 = 9,39$ „ O	—	—	—
341 100,00			

Dieses Produkt liefert, wenn es mit Alkohol und Salzsäure gekocht wird, unter Abscheidung von Anilin Diphenylparabansäure.

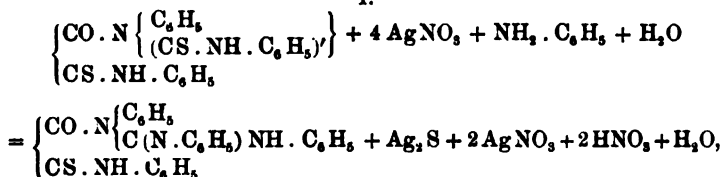
Hierdurch giebt es sich als:

Oxalyltriphenylguanidin, $\left. \begin{array}{l} \text{CO.N.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO.N.C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{C.(N.C}_6\text{H}_5)$,
zu erkennen.

Dasselbe erhielt Hofmann¹⁾ ans dem Cyanid des Triphenylguanidins durch Behandeln mit Salzsäure. Der Zusatz von Anilin (bei der Darstellung obiger Verbindung) hat demnach verhindert, dass, wie in der vorher mitgetheilten Reaction bei der Darstellung von Diphenylparabansäure, ein Molekül Anilin ohne Ersatz ausgetreten ist.

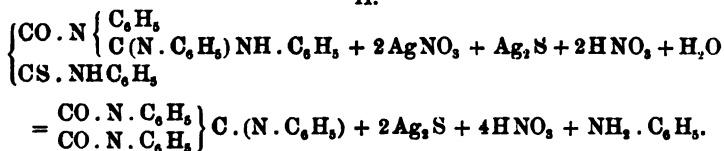
Die Entstehung des Oxalyltriphenylguanidins vollzieht sich jedenfalls in zwei Phasen und zwar so, dass sich zuerst eine intermediäre Verbindung bildet, indem an Stelle eines Atoms Schwefel des Thiocarbanilidothiooxanilids Phenylimid (N.C₆H₅) tritt, wie aus folgender Gleichung erhellt:

I.



und dass alsdann aus diesem, wahrscheinlich nicht existenzfähigen Zwischenprodukt die Elemente eines Moleküls Anilin austreten, während das zweite Schwefelatom durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird, wie folgende Gleichung zeigt:

II.



Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Thiocarbanilidothiooxanilid.

Trägt man Thiocarbinilidothiooxanilid, welches vorher sorgfältig getrocknet ist, in alkoholisches Ammoniak ein und digerirt es einige Zeit damit, so verschwindet nach und nach

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 3, 764.

14 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

die gelbe Farbe, und der Körper löst sich langsam, unter Bildung von viel Schwefelwasserstoff, auf. Nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks und Erkalten der Lösung scheiden sich schöne, kleine, weisse Nadeln aus, welche sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Wasser lösen. Dieselben schmelzen bei 220° und sind unzersetzt sublimirbar.

Die aus Alkohol umkrystallisirte und bei 100° im Luftbade getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen.

Analyse:

1) Angewandt 0,1182 Grm. Substanz; erhalten 0,2507 Grm. CO₂ (entspr. 0,0683 Grm. C) und 0,0637 Grm. H₂O (entspr. 0,0070 Grm. H).

2) Angewandt 0,1205 Grm. Substanz; erhalten 21,8 Ccm. N bei 27° und 753 Mm. Bar.

Somit hat die Verbindung die empirische Zusammensetzung: C₁₄H₁₈N₄O₃.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃ .	Gefunden.	
	1.	2.
C ₁₄ = 168 = 57,93 % C	57,78	—
H ₁₈ = 18 = 6,20 „ H	5,92	—
N ₄ = 52 = 19,34 „ N	—	19,77
O ₃ = 48 = 16,55 „ O	—	—
290 100,02		

Der Körper ist nur schwer von dem zugleich entstehenden, weiter unten beschriebenen Produkt zu trennen. ist geschmack- und geruchlos und verhält sich indifferent gegen verdünnte Säuren. Seine Entstehung sowie seine Constitution konnten nicht aufgeklärt werden.

Aus der Mutterlauge der obigen Verbindung krystallisirten als Nebenprodukt feine perlmutterglänzende Blättchen, die ebenfalls, wie das Hauptprodukt, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Wasser löslich sind. Nur mühsam konnten dieselben von den sehr feinen Nadeln theils durch mechanisches Trennen, theils durch vielfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether ganz rein erhalten werden.

auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins. 15

Die Blättchen enthalten noch Schwefel und haben einen charakteristischen Geruch und äusserst bitteren Geschmack. Sie schmelzen bei 130°. Die Ausbeute an diesem Nebenprodukt ist jedoch derart gering und seine Reingewinnung so schwierig, dass trotz mehrmaliger Darstellung desselben eine für die Analyse hinreichende Menge nicht erhalten werden konnte.

Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf die Verbindung: $C_{14}H_{18}N_4O_3$. (S. 14.)

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auf das aus Thiocarb-anilidthiooxanilid durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak erhaltene Produkt nicht ein, rothe rauchende dagegen löst dasselbe bei gelindem Erwärmen völlig unter mässiger Reaction. Nach dem Verjagen der rothen Dämpfe trägt man die saure Flüssigkeit in viel kaltes Wasser ein. Sogleich fällt ein gelbliches, krystallinisches Produkt zu Boden, welches sich nur schwer in viel heissem, absolutem Alkohol, schwerer noch in kochendem Wasser, und in Aether nur spurenweise löst.

Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisirt und im Luftbad bei 110° getrocknet.

Analyse:

1) Angewandt 0,1739 Grm. Substanz; erhalten 0,2986 Grm. CO_2 (entspr. 0,0800 Grm. C) und 0,0721 Grm. H_2O (entspr. 0,0080 Grm. H).

2) Angewandt 0,1898 Grm. Substanz; erhalten 32,4 Ccm. N bei 15° und 762 Mm. Bar.

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die empirische Zusammensetzung: $C_{13}H_{14}N_5O_6$.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_5O_6$.	Gefunden.	
	1.	2.
$C_{13} = 156 = 46,42\%$ C	46,00	—
$H_{14} = 14 = 4,16$ „ H	4,60	—
$N_5 = 70 = 20,88$ „ N	—	20,57
$O_6 = 96 = 28,59$ „ O	—	—
336 100,00		

Die Verbindung schmilzt bei 235°. Mit wässrigen

16 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

Alkalien gekocht, zersetzt sie sich unter heftiger Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Nitroanilin:



Die Constitution dieser Verbindung ist ebensowenig wie die des auf S. 14 angeführten Körpers (von der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$) aufgeklärt.

II. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Monophenylthioharnstoff.

Auf Monophenylthioharnstoff wirkt Aethoxalylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Um einen zu grossen Ueberschuss des Säurechlorids zu vermeiden, wurde der Phenylthioharnstoff, wie auch bei dem Versuch mit Diphenylsulfoharnstoff geschah, in Benzol suspendirt und sodann, unter starkem Erwärmen am Rückflusskühler Aethoxalylchlorid hinzugesetzt. Die Reaction war sehr unbedeutend; es entwich nur Chloräthyl, Kohlensäure konnte nicht nachgewiesen werden. Unter der Wirkung des Aethoxalylchlorids löste sich der Phenylthioharnstoff nach und nach auf, und es entstanden zwei tiefgelb gefärbte Flüssigkeitsschichten, von denen die untere zähe und von harzähnlicher Beschaffenheit, sowie auch von dunklerer Farbe war. Die obere Schicht enthielt das Benzol und war in Folge dessen dünnflüssiger und heller gefärbt. Aus beiden Lösungen waren direkt keine Krystalle zu erhalten. Um solche zu erzielen, wurde das Gemisch längere Zeit mit Alkohol gekocht, dann mit Thierkohle digerirt und langsam verdunstet.

Aus der Lösung, welche trotz längeren Erhitzens mit Thierkohle gelblich gefärbt blieb, schossen zuerst lange compacte Nadeln von weisser Farbe an, die sich durch ihren Schmelzpunkt als unveränderten Phenylthioharnstoff zu erkennen gaben. Bei dem weiteren Verdampfen des Alkohols schieden sich concentrisch gelagerte, haarfeine Nadelchen aus, welche eine sehr grosse Aehnlichkeit mit dem Thiocarbanilidothiooxanilid besaßen. Die Ausbeute an der neuen Verbindung war jedoch sehr gering, da die Lösung bei weiterem Einengen stets wieder eine zähe,

auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins. 17

harzähnliche Beschaffenheit annahm und in diesem Zustande aus derselben keine Krystalle mehr erhalten werden konnten. Der Schmelzpunkt des auf obige Weise entstandenen Produktes liegt bei 215°. Dasselbe ist stark schwefelhaltig.

Analysen:

1) Angewandt 0,2204 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0,4551 Grm. CO₂ (entspr. 0,1241 Grm. C) und 0,0750 Grm. H₂O (entspr. 0,0080 Grm. H).

2) Angewandt 0,2408 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd u. chromsaurem Blei 0,4940 Grm. CO₂ (entspr. 0,1347 Grm. C).

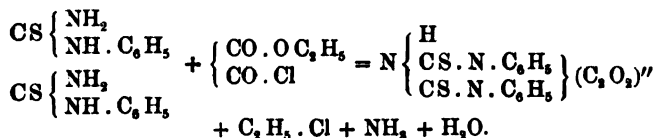
3) Angewandt 0,2102 Grm. Substanz; erhalten 21 Ccm. N bei 12° und 759 Mm. Bar.

4) Angewandt 0,2241 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit kohlsaurem Natron und chloresaurem Kali und nachherigem Fällen der gebildeten Schwefelsäure mit Chlorbarium 0,3100 Grm. BaSO₄ (entspr. 0,0428 Grm. S).

Aus diesen Zahlen ergibt sich für den Körper die empirische Zusammensetzung: C₁₆H₁₁N₃S₂O₂.

Berechnet		Gefunden.			
für C ₁₆ H ₁₁ N ₃ S ₂ O ₂ .		1.	2.	3.	4.
C ₁₆ = 192 = 56,30 % C		55,93	56,30	—	—
H ₁₁ = 11 = 3,22 „ H		3,65	—	—	—
N ₃ = 42 = 12,31 „ N		—	—	11,84	—
S ₂ = 64 = 18,77 „ S		—	—	—	18,92
O ₂ = 32 = 9,40 „ O		—	—	—	—
	340 100,00				

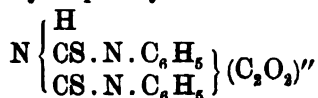
Dieses Produkt entsteht durch Wechselwirkung von zwei Molekülen Phenylthioharnstoff und einem Molekül Aethoxylychlorid derart, dass Chloräthyl, Ammoniak und Wasser gebildet werden, wie aus der nachstehenden Gleichung erhellt:



Die Verbindung kann als ein Diphenyldithiobiuret aufgefasst werden, welches an Stelle zweier Wasserstoffatome Oxalyl (C₂O₂)'' enthält. Das Produkt ist daher mit dem Namen

18 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

Oxalyldiphenyldithiobiuret,



zu bezeichnen.

Die Bildung des Oxalyldiphenyldithiobiurets aus Monophenylthioharstoff geht ähnlich vor sich, wie die des Thio-carbanilidothiooxanilids aus dem Diphenylsulfoharnstoff.

Im letzteren Fall treten die Elemente eines Moleküls Anilin aus und werden ersetzt durch Carbonyl. Bei der Darstellung von Oxalyldiphenyldithiobiuret aus Phenylthioharnstoff entsteht analog Ammoniak ($\text{NH}_3 + \text{H}$), ferner werden noch zwei weitere Wasserstoffatome durch Oxalyl (C_2O_3)'' ersetzt. Dieser Vorgang ist aus der oben aufgeführten Bildungsgleichung leicht ersichtlich.

Kocht man Oxalyldiphenyldithiobiuret mit wässriger Natronlauge, so löst es sich in derselben fast ganz mit gelber Farbe auf, unter Auftreten eines eigenthümlichen, süßlichen Geruches, ohne weiter bemerkbare Zersetzung oder Gasentwicklung. Auf Zusatz von Säure jedoch entsteht sofort eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter milchiger Trübung der Flüssigkeit. In der mit Essigsäure übersättigten alkalischen Lösung wurde Oxalsäure nachgewiesen.

Durch salpetersaures Silber erleidet das Oxalyldiphenyldithiobiuret keine völlige Entschwefelung. Man erhält dadurch feine, weisse Nadeln, welche noch stark schwefelhaltig sind. Die Ausbeute an diesen letzteren, sowie an dem Oxalyldiphenyldithiobiuret selbst, war eine so geringe, dass weitere Versuche mit demselben nicht ausgeführt werden konnten.

III. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Monophenylharnstoff.

Setzt man bei gewöhnlicher Temperatur zu Monophenylharnstoff Aethoxalylchlorid, so tritt keine bemerkbare Reaction ein. Bei dem Erwärmen des Gemisches jedoch löst sich der Phenylharnstoff in dem Säurechlorid unter Entwicklung

auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins. 19

von Chloräthyl und Kohlenoxydgas auf. Aus der so erhaltenen, klaren Lösung krystallisiren zwei Produkte, zuerst seideglänzende, eng aneinander gelagerte, feine, weisse Nadeln und dann sehr dünne, weisse Blättchen. Um beide scharf von einander zu trennen, löst man das Gemenge in möglichst wenig kochendem absolutem Alkohol. Sowie die Lösung anfängt etwas zu erkalten, scheiden sich die Nadeln sofort filzartig ab, während die Blättchen langsam nach längerem Stehen auskrystallisiren.

A. Die Nadeln. (Phenylcarboxäthylharnstoff.)

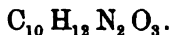
Die auf obige Weise erhaltenen Nadeln lösen sich leicht in Alkalien. In der alkalischen Flüssigkeit wurde spurenweise Oxalsäure und Anilin nachgewiesen, jedoch rührte erstere Reaction vermuthlich davon her, dass die untersuchte Substanz durch vorerwähnte Blättchen verunreinigt war. Eine Bildung von Kohlensäure konnte bei dem Kochen der Nadeln mit Natronlauge nicht nachgewiesen werden. Dieselben sind leicht löslich in concentrirten Säuren und enthalten kein Chlor. Der Schmelzpunkt des mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirten Productes liegt bei 120°.

Analyse:

1) Angewandt 0,2193 Grm. Substanz; erhalten 0,4607 Grm. CO₂ (entspr. 0,1256 Grm. C) und 0,1117 Grm. H₂O (entspr. 0,0124 Grm. H).

2) Angewandt 0,2252 Grm. Substanz; erhalten 27,6 Ccm. N bei 21° und 750 Mm. Bar.

Die Zusammensetzung des Productes ist hiernach:

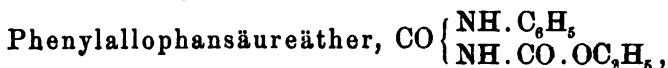


Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ .	Gefunden.	
	1.	2.
C ₁₀ = 120 = 57,69 % C	57,27	—
H ₁₂ = 12 = 5,76 „ H	5,65	—
N ₂ = 28 = 13,46 „ N	—	13,50
O ₃ = 48 = 23,09 „ O	—	—
208	100,00	

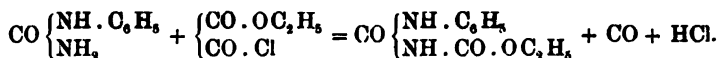
Diesen Zahlen gemäss kann man die Verbindung ansehen als

20 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalychlorid

Phenylcarboxäthylharnstoff oder



welcher dadurch entstanden ist, dass Aethoxalychlorid in der Weise auf Monophenylharnstoff einwirkt, dass ein aus dem letzterem austretendes Wasserstoffatom durch Carboxäthyl des Säurechlorids ersetzt wird. Bei diesem Process werden ausserdem Salzsäure und Kohlenoxyd gebildet, wie aus folgender Gleichung erhellt:



Das früher erwähnte Auftreten von Chloräthyl bei der Einwirkung von Aethoxalychlorid auf Monophenylharnstoff rührt von einer anderen Reaction her, welche neben der soeben aufgeführten stattfindet (s. u.).

B. Die Blättchen. (Monophenylparabansäure.)

Aus der Mutterlauge des Phenylallophansäureäthers krystallisiren schöne, seideglänzende Blättchen, welche sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösen. Dieselben sind chlorfrei und schmelzen bei 208°. Bei längerem Stehen in unbedeckten Gefässen färben sie sich durch den Einfluss der Luft röthlich. Die Ausbente an diesem Produkt ist bedeutend kleiner als die an Phenylcarboxäthylharnstoff. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers lieferte folgende Zahlen.

Analysen:

- 1) Angewandt 0,2210 Grm. Substanz; erhalten 0,4637 Grm. CO₂ (entspr. 0,1264 Grm. C) und 0,0733 Grm. H₂O (entspr. 0,0081 Grm. H).
- 2) Angewandt 0,2083 Grm. Substanz; erhalten 0,4381 Grm. CO₂ (entspr. 0,1136 Grm. C) und 0,0630 Grm. H₂O (entspr. 0,0070 Grm. H).
- 3) Angewandt 0,2815 Grm. Substanz; erhalten 36,4 Ccm. N bei 17° und 759 Mm. Bar.

Diesen Zahlen nach hat das Produkt die empirische Zusammensetzung: C₉H₉N₂O₃.

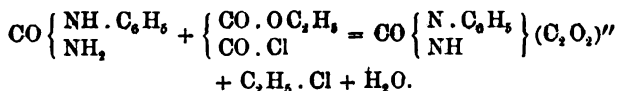
Berechnet für C ₉ H ₈ N ₂ O ₃ .	Gefunden.		
	1.	2.	3.
C ₉ = 108 = 56,84 % C	57,19	56,69	—
H ₈ = 8 = 3,10 „ H	3,60	3,36	—
N ₂ = 28 = 14,73 „ N	—	—	14,95
O ₃ = 48 = 25,36 „ O	—	—	—
190 100,03			

Diese Verbindung reagiert in Lösung schwach sauer, ist nicht unzersetzbar sublimierbar und ohne bemerkbare Veränderung in Salzsäure löslich. Dieselbe wird ferner leicht von kochenden, wässrigen Alkalien, unter Bildung eines etwas an Phenylcarbylamin erinnernden Geruches gelöst. Aus der mit Essigsäure übersättigten Flüssigkeit wird durch wässriges Chlorcalcium oxalsaurer Kalk gefällt. Anilin konnte in der alkalischen Lösung nicht nachgewiesen werden, ebenso fand eine Bildung von Kohlensäure (bei der Zersetzung des Produktes durch Natronlauge) nicht statt.

Nach obigem Verhalten scheint der Körper:

Monophenylparabansäure = Monophenyl-oxalylharnstoff, $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{array} \right\} (\text{C}_2\text{O}_2)''$ zu sein.

Die Entstehung desselben ist dadurch zu erklären, dass sich der Monophenylharnstoff durch die Wirkung des Säurechlorids, unter Austritt von Chloräthyl und Wasser, in der Weise umsetzt, dass zwei Atome Wasserstoff des Phenylharnstoffes durch Oxalyl (C₂C₂)'' verdrängt werden, wie die folgende Gleichung veranschaulicht:



IV. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf β-Diphenylharnstoff.

Wie Monophenylharnstoff, so wird auch der Diphenylharnstoff von Aethoxalylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Um einen übermäßigen Verbrauch des Säurechlorids zu verhüten, suspendiert man den β-Diphenyl-

22 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

harnstoff in Benzol, erwärmt das Gemisch gelinde am Rückflusskühler und tropft, unter öfterem Umschwenken des Gefässes, Aethoxalylchlorid hinzu. Bei der darauf eintretenden Reaction, welche viel schwächer ist, als die bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff, entweicht nur Chloräthyl. Das neugebildete, chlorfreie Produkt besteht aus weissen glänzenden Nadeln, welche äusserst zart und verfilzt sind. Dieselben schmelzen bei 204° , lösen sich leicht in Alkohol und Aether und sind unlöslich in Wasser.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° im Luftbad getrocknet.

Analyse:

- 1) Angewandt 0,1600 Grm. Substanz; erhalten 0,3955 Grm. CO_2 (entspr. 0,1080 Grm. C) und 0,0530 Grm. H_2O (entspr. 0,0064 Grm. H).
- 2) Angewandt 0,2000 Grm. Substanz; erhalten 19,2 Ccm. bei 21° und 752 Mm. Bar.

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung:



Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$.	Gefunden.	
	1.	2.
$\text{C}_{15} = 180 = 67,66 \%$ C	67,50	—
$\text{H}_{10} = 10 = 3,75 \%$ H	4,00	—
$\text{N}_2 = 29 = 10,52 \%$ N	—	10,81
$\text{O}_3 = 48 = 18,04 \%$ O	—	—
266 99,97		

Der Körper spaltet sich durch Kochen mit wässrigen Alkalien in Anilin und Oxalsäure. Diese Reaction, in Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt und der Zusammensetzung des Produktes ergibt, dass dasselbe

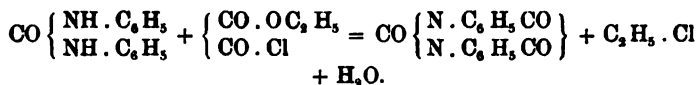
Diphenylparabansäure¹⁾ oder Diphenyloxalyl-

harnstoff, $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} (\text{C}_2\text{O}_2)''$ ist.

Hieraus geht hervor, dass das Aethoxalylchlorid substituierend auf den Diphenylharnstoff gewirkt hat derart, dass

¹⁾ Vergl. S. 10.

das Oxalyl des Säurechlorids zwei Atome Wasserstoff des Diphenylharnstoffs, welche austreten und mit einem Sauerstoffatom Wasser bilden, ersetzt, wobei Chloräthyl frei wird. Diesen Vorgang verdeutlicht folgende Gleichung:



V. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Triphenylguanidin.

Triphenylguanidin wird von Aethoxalylchlorid, unter Bildung eines neuen Produktes, sehr heftig angegriffen. Man thut gut, auch bei diesem Versuch das Triphenylguanidin, oder wenigstens einen Theil desselben, in Benzol zu suspendiren, und, während am Rückflusskühler gelinde erwärmt wird, langsam das Säurechlorid hinzufliessen zu lassen. Sofort tritt eine äusserst energische Reaction ein, bei welcher Salzsäure in Strömen fortgeht. Aus der erhaltenen klaren Flüssigkeit schiessen kleine, gelblich gefärbte Prismen an, welche durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol ganz weiss, und zwar in concentrisch gelagerten Nadeln erhalten werden. Dieselben schmelzen bei 190°, enthalten Chlor und zersetzen sich bei längerem Aufbewahren unter Auftreten eines eigenthümlichen, schwach aromatischen Geruches. Aus der Mutterlauge obigen Körpers wurde durch Alkalien unverändertes Triphenylguanidin abgeschieden.

Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° im Luftbad getrockneten Produktes ergab folgende Zahlen.

Analyse:

1) Angewandt 0,4673 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 1,1765 Grm. CO₂ (entspr. 0,3208 Grm. C) und 0,1985 Grm. H₂O (entspr. 0,0215 Grm. H).

2) Angewandt 0,1665 Grm. Substanz; erhalten 17,6 Ccm. N bei 14° und 749 Mm. Bar.

3) Angewandt 0,3492 Grm. Substanz; erhalten 38 Ccm. N bei 11° und 746 Mm. Bar.

4) Angewandt 0,2100 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit Aetzkalk und Fällen des Chlors mittelst Silbernitrat 0,0880 Grm. AgCl.

24 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

5) Angewandt 0,3528 Grm. Substanz; erhalten bei derselben Behandlung (wie 4) 0,1508 Grm. AgCl (entspr. 0,0378 Grm. Cl). Im Durchschnitt 10,22 % Chlor.

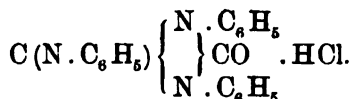
Nach diesen Zahlen hat das Produkt die empirische Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}N_3OCl$.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3OCl$.	Gefunden.			
	1.	2.	3.	4. u. 5.
$C_{20} = 240 = 68,75\%$ C	68,55	—	—	—
$H_{16} = 16 = 4,55\%$ H	4,62	—	—	—
$N_3 = 42 = 12,03\%$ N	—	12,25	12,13	—
$O = 16 = 4,52\%$ O	—	—	—	—
$Cl = 35,5 = 10,15\%$ Cl	—	—	—	10,22
349,5 100,00				

Nach dieser Zusammensetzung, sowie den Resultaten, welche die weiter unten folgenden Versuche ergaben, scheint diese neue Verbindung das salzsaure Salz des

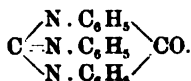
Carbonyltriphenylguanidins

zu sein, also eines Triphenylguanidins, in welchem an die Stelle zweier Atome Wasserstoff Carbonyl eingetreten ist:

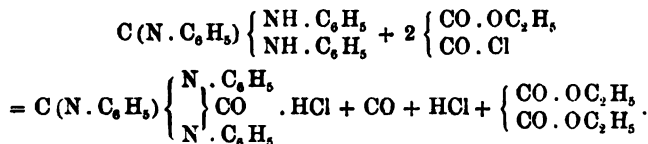


Dass diese Formel die rationelle für obige Verbindung ist, wird bestätigt durch das Verhalten der letzteren gegen alkoholische Kalilauge und nascirenden Wasserstoff (aus Natriumamalgam): beide liefern mit dem salzsauren Carbonyltriphenylguanidin wieder Triphenylguanidin.¹⁾

¹⁾ An dieser Stelle mag auf folgenden, von E. Michler und W. Keller (Ber. Berl. chem. Ges. 14, 2181) ausgeführten Versuch hingewiesen werden. Obengenannte Forscher erhielten durch längere Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Triphenylguanidin, welches in Benzol gelöst war, einen aus Schwefelkohlenstoff leicht in farblosen Tafeln krystallisirbaren Körper, der bei 134° schmolz. Nach den Zahlen der Analyse wurde er als ein „Harnstoff“ von der folgenden Formel angesprochen:



Die Reaction, welche bei der Entstehung des salzsauren Carbonyltriphenylguanidins vor sich geht, geschieht durch die Wechselwirkung eines Moleküls Triphenylguanidin und zweier Moleküle Aethoxalylchlorid, wobei das neue Produkt, unter Abspaltung von Kohlenoxyd, Salzsäure und (vielleicht) Oxaläther, gebildet wird. Dieser Vorgang lässt sich muthmaasslich durch folgende Gleichung ausdrücken:

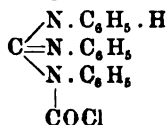


Einwirkung von salpetersaurem Silber auf salzsaures Carbonyltriphenylguanidin.

Da durch alkoholische Kalilauge, sowie durch die Einwirkung verschiedener anderer Reductionsmittel das Entfernen der Salzsäure bezw. des Chloratoms, aus dem salzsauren Carbonyltriphenylguanidin nur unter völliger Zerlegung der Verbindung geschah, so wurde das Verhalten von Silbernitrat gegen dasselbe versucht.

Wird das salzsaure Salz des Carbonyltriphenylguanidins in Alkohol gelöst und zu der stark erwärmten Flüssigkeit in Weingeist gelöstes Silbernitrat hinzugefügt, so fällt unter geringem Aufbrausen Chlorsilber nieder. Lässt man nach dem Abfiltriren desselben im dunklen Raum auskrystallisiren,

Durch Kochen mit Salzsäure oder Wasser wurde dieses Produkt nicht verändert, zerfiel hingegen bei stärkerem Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure und Anilin. Das zurückgebliebene Pulver erwies sich als Carbanilid, während der salzsaure Auszug salzsaures Triphenylguanidin enthielt. Bei der trocknen Destillation des obigen Körpers resultirte Carbodiphenylimid und Anilin. Das der Bildung genannten „Harnstoffs“ jedenfalls vorausgehende Chlorid:



konnten sie, trotz vieler Versuche, nicht isoliren.

26 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalychlorid

so resultiren zwei verschiedene Produkte: und zwar feine, weisse Nadeln und mit diesen gemengt, grössere, compacte, gelblich gefärbte Krystalle von octaëdrischem Habitus. Man trennt beide Körper zuerst möglichst mechanisch, digerirt dann das zurückbleibende Gemenge mit Aether, in welchem die Nadeln leicht, die Octaëder nur spurenweise löslich sind.

A. Die Octaëder.

(Salpetersaures Carbonyltriphenylguanidin.)

Die Octaëder lösen sich leicht in Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Dieselben sind chlorfrei und schmelzen constant bei 185°. Lässt man sie langsam aus Alkohol krystallisiren, so erhält man Krystalle von ziemlicher Grösse und vollkommener Durchsichtigkeit. Denselben hafteten noch Spuren von Silber an, welche aber zu gering waren, um die Analyse zu beeinflussen.

Die Substanz wurde zuerst über Schwefelsäure, dann bei 110° im Luftbad getrocknet.

Analysen:

1) Angewandt 0,2799 Grm. Substanz; erhalten 0,6584 Grm. CO₂ (entspr. 0,1782 Grm. C) und 0,1200 Grm. H₂O (entspr. 0,0183 Grm. H).

2) Angewandt 0,1821 Grm. Substanz; erhalten 0,4240 Grm. CO₂ (entspr. 0,1156 Grm. C) und 0,0770 Grm. H₂O (entspr. 0,0085 Grm. H).

3) Angewandt 0,2150 Grm. Substanz; erhalten 39,8 Ccm. N bei 17° und 754 Mm. Bar.

4) Angewandt 0,2150 Grm. Substanz; erhalten 28 Ccm. N bei 17° und 754 Mm. Bar.

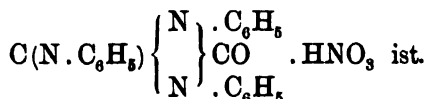
Diesen Zahlen nach ist die Verbindung zusammengesetzt:

Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₄ .	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₄ .			
	Gefunden.			
	1.	2.	3.	4.
C ₂₀ = 240 = 63,82 % C	63,66	63,42	—	—
H ₁₆ = 16 = 4,25 „ H	4,66	4,75	—	—
N ₄ = 56 = 14,88 „ N	—	—	15,27	15,03
O ₄ = 64 = 17,02 „ O	—	—	—	—
376	99,97			

In der wässrigen Lösung dieses Körpers wurde durch die bekannte Reaction mittelst Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure Salpetersäure nachgewiesen. Hieraus

auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins. 27
sowohl, als aus der Zusammensetzung ergibt sich, dass
das Produkt das

salpetersaure Salz des Carbonyltriphenylguanidins



Das salpetersaure Carbonyltriphenylguanidin lieferte, mit concentrirter Salzsäure im Rohr eingeschlossen und bis auf 160° erhitzt, schöne lange, röthlich gefärbte Nadeln. Bei dem Oeffnen des Rohrs war nur ein schwacher Druck vorhanden und Kohlensäure in den ausströmenden Gasen nicht nachweisbar. Das neugebildete Produkt roch stark nach Chlorphenol, löste sich leicht in Alkohol, ohne daraus Krystalle abzuschneiden. Augenscheinlich war durch das Erwärmen mit Alkohol eine Zersetzung eingetreten, da die anfangs röthliche Flüssigkeit allmählig eine tiefbraune Färbung, sowie einen intensiven Geruch nach Bittermandelöl annahm. Leider gingen zwei Röhren verloren und zu einer neuen Darstellung war nicht genügend salpetersaures Carbonyltriphenylguanidin vorhanden, weshalb eine weitere Untersuchung des Körpers unterbleiben musste.

B. Die Nadeln.

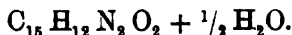
Die vom salpetersauren Carbonyltriphenylguanidin getrennten Nadeln sind leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Sie sind chlorfrei und schmelzen bei 200°.

Analysen:

1) Angewandt 0,1016 Grm. Substanz; erhalten 0,2558 Grm. CO₂ (entspr. 0,0697 Grm. C) und 0,0452 Grm. H₂O (entspr. 0,0050 Grm. H).

2) Angewandt 0,01567 Grm. Substanz; erhalten 15 Ccm. N bei 16° und 751 Mm. Bar.

Das Produkt scheint Krystallwasser zu enthalten. Seine Zusammensetzung kann demgemäss ausgedrückt werden durch die Formel:



28 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

Berechnet		Gefunden.	
für $C_{15}H_{12}N_2O_x + \frac{1}{2}H_2O$.		1.	2.
$C_{15} = 180 = 68,96 \%$	C	68,60	—
$H_{12} = 12 = 4,98 \%$	H	4,92	—
$N_2 = 28 = 10,72 \%$	N	—	11,02
$O_x \frac{1}{2} = 40 = 15,34 \%$	O	—	—
261 100,00			

Ammoniak und Alkalien wirken auf diese Verbindung selbst in ganz concentrirtem Zustande, nicht ein, ebenso wenig verdünnte Säuren. Mit Platinchlorid war kein Doppelsalz zu erzielen.

Da die Ausbeute an diesem Produkt so gering ist, dass nur unbedeutend mehr, als zur Analyse nöthig, erhalten wurde, so mussten weitere Versuche unterbleiben. Identisch mit diesem Körper scheint der nächstfolgende zu sein.

Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaures Carbonyltriphenylguanidin.

Setzt man zu salzsaurem Carbonyltriphenylguanidin rothe rauchende Salpetersäure, so löst sich dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne bedeutende Reaction. Bei dem Erhitzen aber tritt dieselbe plötzlich sehr stürmisch auf. Unter starker Wärmeentwicklung entweichen grosse Mengen von Untersalpetersäure und salpetriger Säure, und es resultirt eine harte, harzähnliche Masse von rothbrauner Farbe. Dieses Produkt ist äusserst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Um die Nitrirung nicht so weit gehen zu lassen, wendet man daher besser stark concentrirte, aber nicht rauchende Salpetersäure an. In diesem Falle ist die Einwirkung nicht so energisch, und als Endprodukt wird eine syrupöse, dunkelroth gefärbte Flüssigkeit erhalten, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein bräunlicher Körper gefällt wird, welcher sich mit blutrother Farbe und unter starkem Geruch nach Nitrobenzol in viel kochendem absolutem Alkohol löst. Es gelang jedoch nicht, aus dieser Lösung ein krystallisirtes Produkt zu erhalten.

Digerirt man dieselbe längere Zeit mit Thierkohle, so

wird sie etwas heller gefärbt, und bei dem Einengen des Alkohols werden unbedeutende Mengen feiner, weisser Nadeln erhalten, welche gewebeartig gelagert sind. Dieselben schmelzen um 200° und sind chlorfrei. In der salpetersauren Mutterlauge wurde Chlor nachgewiesen.

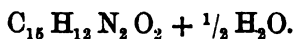
Die Ergebnisse der Analyse dieser Verbindung stimmen mit denen des vorher aufgeführten Körpers völlig überein.

Analysen:

1) Angewandt 0,1736 Grm. Substanz; erhalten 0,4863 Grm. CO₂ (entspr. 0,1189 Grm. C) und 0,0776 Grm. H₂O (entspr. 0,0086 Grm. H).

2) Angewandt 0,2098 Grm. Substanz; erhalten 19,8 Ccm. N bei 18° und 762 Mm. Bar.

Nach diesen Zahlen hat die Verbindung die empirische Zusammensetzung:



Berechnet		Gefunden.	
für C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ + 1/2 H ₂ O.		1.	2.
C ₁₅	= 180 = 68,96 % C	68,83	—
H ₁₂	= 12 = 4,98 „ H	4,89	—
N ₂	= 28 = 10,72 „ N	—	10,90
O _{2 1/2}	= 40 = 15,34 „ O	—	—
	<hr/>		
	281 100,00		

Dieses Produkt ist genau wie das vorher aufgeführte indifferent gegen Alkalien und Säuren. Die Ausbeute war sehr gering, weshalb zur näheren Untersuchung nicht genügend Material zur Verfügung stand.

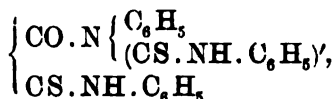
Aus diesem Grunde ist es nicht gelungen, die Entstehung und Constitution des vorerwähnten, resp. des in Rede stehenden Produktes zu ermitteln.

Um einen Gesamtüberblick über die verschiedenen Wirkungsweisen des Aethoxalylchlorids zu gewinnen, seien die einzelnen Reactionen noch einmal kurz zusammengestellt.

I. Auf Diphenylsulfoharnstoff wirkt Aethoxalylchlorid in der Weise ein, dass es, unter Spaltung in Kohlensäure und Chloräthyl, Carbonyl abgibt, welches letztere an die Stelle von Anilid und eines, sich mit demselben zu Anilin

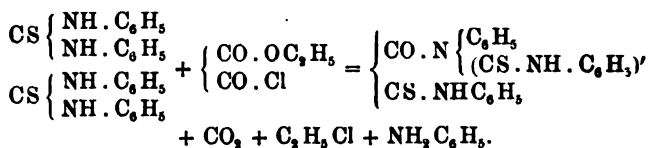
30 v. Stojentin: Einwirkung von Aethoxalylchlorid

verbindenden, Wasserstoffatomes tritt. Dadurch entsteht, unter Betheiligung zweier Moleküle Diphenylsulfoharnstoff, die Verbindung:



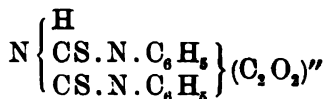
welche gemäss ihrer muthmaasslichen Constitution
Thiocarbanilidothiooxanilid
 genannt wurde.

Die Entstehung desselben veranschaulicht die nachstehende Gleichung:



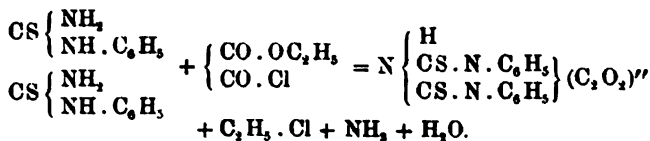
Dass diese Constitution der in Rede stehenden Verbindung zukommt, wurde durch das Verhalten derselben gegen salpetersaures Silber für sich oder in Gegenwart von Anilin bewiesen, in welchen Fällen Diphenylparabansäure, bez. Oxalyltriphenylguanidin, entsteht.

II. Die Reaction von Aethoxalylchlorid auf Monophenylthioharnstoff besteht darin, dass aus zwei Molekülen des letzteren die Elemente eines Moleküls Ammoniak ($\text{NH}_2 + \text{H}$) austreten, und ferner zwei Wasserstoffatome durch Oxalyl (C_2O_2)" ersetzt werden; es resultirt die Verbindung, deren Constitution durch die Formel



ausgedrückt wird. Sie wurde demgemäss Oxalyl-diphenyl-dithiobiuret genannt.

Ihre Entstehung erhellt aus nachstehender Gleichung:



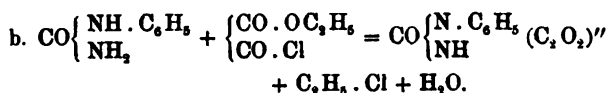
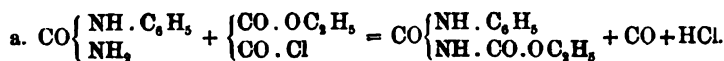
III. Durch Behandeln von Monophenylharnstoff mit Aethoxalylchlorid bilden sich zu gleicher Zeit zwei Produkte, in grösserer Menge

Phenylcarboxäthylharnstoff = Phenylallophan-
säureäther,

sodann als Nebenprodukt

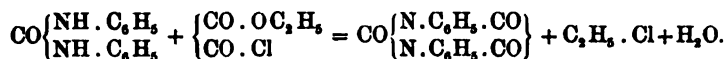
Monophenylparabansäure = Monophenyloxalyl-
harnstoff.

Die Entstehung beider wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Bei der ersten Reaction ist auffällig, dass hier Aethoxalylchlorid ganz analog dem Chlorkohlensäureäther einwirkt.

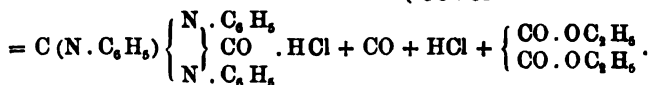
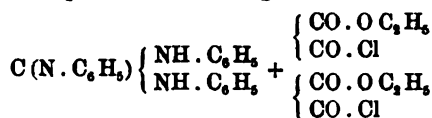
IV. Mit Diphenylharnstoff giebt Aethoxalylchlorid in glatter Reaction Diphenylparabansäure, d. i. Diphenyloxalylharnstoff, indem an die Stelle zweier Wasserstoffatome des Diphenylharnstoffs Oxalyl, (C₂O₂)'', tritt, also:



V. Auf Triphenylguanidin endlich wirkt Aethoxalylchlorid in der Weise ein, dass zwei Atome Wasserstoff des Guanidins durch Carboxyl ersetzt werden, wodurch

Carbonyltriphenylguanidin,

und zwar das salzsaure Salz desselben, resultirt, muthmaasslich nach der folgenden Gleichung:



32 Spohr: Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur

Durch die Einwirkung von Silbernitrat auf obiges Produkt wurde das salpetersaure Salz des Carbonyltriphenylguanidins erhalten.

Aus den oben zusammengestellten Reactionen ergibt sich, dass das Aethoxalylchlorid auf analog constituirte Verbindungen in verschiedenster Weise einwirkt, dass es sogar in ein und dasselbe Produkt einerseits Carboxäthyl, andererseits Oxalyl einführt, und dass es ferner den Eintritt von Carbonyl an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff bewirken kann, unter Bildung complicirt zusammengesetzter Verbindungen. Jedenfalls zeigen diese Versuche, wie mannigfaltig die Wirkungen des Aethoxalylchlorids auf organische, stickstoffhaltige Verbindungen sind.

Leipzig, Chemisches Laboratorium.

Ueber den Einfluss der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren;

von

J. Spohr.

1. Abhandlung.

Nachdem Prof. Ostwald in seinen Studien zur chemischen Dynamik¹⁾ die Untersuchungen Wilhelmy's über den zeitlichen Verlauf der Rohrzuckerinversion durch Säuren in so fruchtbarer Weise zur Ermittlung der Inversionsconstanten verschiedener Säuren benutzt und die aus letzteren errechneten Affinitätsconstanten mit den nach der „Methylacetatmethode“²⁾ gefundenen in Uebereinstimmung gefunden hatte, schien es von besonderem Interesse, die Untersuchungen von

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 385 ff.

²⁾ Das. [2] 28, 449.

Löwenthal und Lenssen¹⁾ über den Einfluss der Neutralsalze wieder aufzunehmen und ihren Resultaten jetzt einen präciseren Ausdruck zu geben, wozu mich Prof. Ostwald veranlasste.

Löwenthal und Lenssen haben a. a. O. in umfassender und klarer Darstellung die von ihnen ermittelten Thatsachen zusammengestellt, waren aber nicht in der Lage, einen Maassstab zum Vergleich aller Resultate einzuführen, der jetzt in den von Ostwald eingeführten Inversionsconstanten gegeben ist.

Der Einfluss der Neutralsalze bei der Rohrzuckerinversion ist von Löwenthal und Lenssen (a. a. O.) dahin resumirt, dass

- 1) mit steigender Menge der Neutralsalze die Intensität der freien Säure wächst;
- 2) mit steigender Menge der freien Säure die Einwirkung der Neutralsalze abnimmt;
- 3) mit der Dauer der Einwirkung die Differenz der Parallelversuche abnimmt;
- 4) mit fallender Temperatur die Einwirkung der Neutralsalze wächst;
- 5) die Natur der Base des Neutralsalzes von Einfluss ist;
- 6) die Natur der Säure von Einfluss ist;

Diese Punkte sind speciell mit Rücksicht auf die einbasischen (Mineral-) Säuren und deren Neutralsalze mit einsäurigen Basen festgestellt.

Für die zweibasischen Säuren, als deren Repräsentant die Schwefelsäure untersucht wurde, fanden sie:

- 1) mit steigender Menge freier Säure nimmt das — stets Platz greifende — Abstumpfungsvermögen des Neutralsalzes zu;
- 2) Zeit, Temperatur und Rohrzuckermenge sind von keinem Einfluss auf das Abstumpfungsvermögen der Neutralsalze.

Aus dem Angeführten ist schon zu ersehen, wie weit Löwenthal und Lenssen ihre Untersuchungen ausdehnten,

¹⁾ Dies. Journ. 85, 321 u. 401.

und doch ist das Berührte noch lange nicht Alles. Dem Verf. kam es jedoch nur darauf an, die Punkte zu berühren, an welchen er anzuknüpfen beabsichtigt hat.

Dem Verf. konnte es gar nicht in den Sinn kommen, alle vorliegenden Punkte mit einem Male in Angriff zu nehmen, da es ihm wesentlich darum zu thun war, die einzelnen Punkte genauer zu prüfen, als es von Löwenthal und Lenssen geschehen ist, sowie durch Aufstellung numerischer Relationen die einschlägigen Verhältnisse dem allgemeinen Verständniss näher zu bringen und eine Aussicht auf die Klarstellung der Affinitätswirkungen im vorliegenden Fall anzubahnen.

Der Ausgangspunkt der ausgeführten Untersuchungen war die Ermittlung der Aenderung der Inversionsconstanten verschiedener ungleich starker Säuren in Gegenwart der äquivalenten Menge ihrer Neutralsalze.

Es war vor Allem dabei zu beachten, dass die Concentration von Säure und Salz stets die gleiche blieb, und die Versuche bei genau derselben Temperatur ausgeführt wurden. Wie allgemein bekannt, nimmt die Intensität der Inversion mit wachsender Säuremenge einerseits, mit wachsender Temperatur andererseits bedeutend zu. Nach welchen Gesetzen dies geschieht, ist bisher noch nicht ermittelt. In Bezug auf den Einfluss der Verdünnung sind jedoch von Prof. Ostwald kürzlich Mittheilungen gemacht, in denen auch der Parallelismus der Resultate der Inversions- und elektrischen Widerstandsmessung zur Bestimmung der Affinitätsgrößen der Säuren klar gelegt ist. Neuerdings hat nun derselbe Forscher auch feste Grundlagen für die Gesetzmässigkeit der einschlägigen Verhältnisse gewonnen, welche demnächst zur Veröffentlichung gelangen werden. Ich führe an dieser Stelle daher nur an, dass eine einfache Proportionalität zwischen Concentration und Inversionsgeschwindigkeit nicht stattfindet. Beispielsweise zeigen die Inversionsconstanten der in nachfolgenden Untersuchungen verwandten Säuren in $\frac{1}{4}$ normaler Concentration, wie Verf. sie untersucht, eine Abweichung von -11 bis $+27\%$ gegenüber den nach supponirter Proportionalität aus $\frac{1}{2}$ normalen Lösungen, wie Prof. Ostwald

sie untersucht, berechneten Werthen. Dabei erscheinen die stärkeren Säuren durch die Verdünnung relativ schwächer, die schwächeren dagegen relativ stärker.

Der Temperatureinfluss ist ein ungemein grosser, wurde jedoch bisher, obgleich dem Sinne nach bekannt, nie näher fixirt und daher vom Verf. in zweiter Linie bei den nachfolgenden Versuchen berücksichtigt. Die gewonnenen Resultate werden gegen Ende der Abhandlung betrachtet werden. Hier mag die Andeutung genügen, dass die Inversionsconstanten der Säuren bei der Temperaturerhöhung von 25° auf 40° circa um das Achtfache, von 25° auf 55° circa um das Achtundvierzigfache u. s. f. in ansteigendem Verhältniss wachsen.

Nach vorigen Ausführungen war die Nothwendigkeit der Versuchsanstellung bei äquivalent-gleichen Concentrationen aller Säuren und Salze und bei ganz constanter Temperatur gegeben. Nur so konnten vergleichbare Resultate erhalten werden.

Die Versuchsanstellung selbst war im Wesentlichen die von Ostwald¹⁾ beschriebene, mit Abweichung in dem Gehalt der untersuchten Lösungen an Rohrzucker und Säure. In Kürze recapitulire ich dieselbe.

5 Ccm. Säure (normal) werden in einem Fläschchen von 25 Ccm. Inhalt mit 10 Ccm. Wasser verdünnt, darauf mit 5 Ccm. einer ca. 40procentigen Zuckerlösung versetzt, gut gemischt und in den Thermostat gebracht. Dieser besass im Verlauf der ganzen Arbeitszeit die Temperatur von 25° . In bestimmten Intervallen wurden die Lösungen in das Polarisationsrohr gebracht, das mit einem Blechmantel umgeben war und mittelst durchfliessenden Wassers von 25° constant auf dieser Temperatur erhalten blieb, mittlerweile die durch die Lösungen erfolgende Drehung der Polarisationsebene im Laurent-Apparat durch fünf Ablesungen festgestellt, und darauf dieselben wieder in die im Thermostat befindlichen Fläschchen zurückgebracht, wo sie bis zur folgenden Beobachtung verblieben.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 388 ff.

36 Spohr: Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur

Die Säuren wurden, soweit möglich, äquivalent-normal angewandt, wie aus obiger Beschreibung aber ersichtlich, auf $\frac{1}{4}$ verdünnt, mithin in $\frac{1}{4}$ äquivalent-normaler Concentration zur Beobachtung gebracht. Mit jeder Säure wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, wodurch die Inversionsconstante für dieselbe sich nach der von Ostwald (a. a. O.) berechneten Tabelle leicht ergab.

Um nun den Einfluss der Neutralsalze bei der Inversion des Rohrzuckers durch verschiedene Säuren zu studiren, wurden für jede Säure zwei weitere Versuchsreihen ausgeführt. Die hierzu benutzten Lösungen wurden so hergestellt, dass erstens in denselben ebenso viel Säure, als in der ersten Versuchsgruppe vorhanden war, daneben die dieser Säuremenge äquivalente Menge Neutralsalz. Die Zuckerlösung blieb ungeändert. Es wurden demgemäss 10 Ccm. Säure mit 5 Ccm. Kalilösung (normal) versetzt, 5 Ccm. Zuckerlösung hinzugefügt, gemischt und in den Thermostat gebracht. Die Beobachtung des Inversionsganges erfolgte wie bei der ersten Versuchsgruppe beschrieben.

Die Resultate der Beobachtungen ergeben sich aus nachfolgendem Ziffernmaterial, wo t die Zeit, nach welcher beobachtet wurde, angiebt, w die beobachtete Drehung (bei der ersten Versuchsreihe, bei der zweiten und im Mittel beider), f den Functionswerth für $-\log \left[1 - \frac{x}{b} \right]$ (wo b = gesammte Zuckermenge, x = die zur Zeit t invertirte Zuckermenge) und ca die Inversionsconstante für $\frac{1}{4}$ normale Säure

1) Bromwasserstoffsäure.

a. BrH in 4 Litern.

t (Min.)	w (Kreisgrade)			f	ca
	I.	II.	Mittel		
0	—	—	12,50	—	—
120	8,65	8,62	8,63	1161	9,68
330	3,92	3,89	3,90	3201	9,70
420	2,49	2,45	2,47	4069	9,69
600	0,46	0,30	0,38	5768	9,61
∞	— 3,98	— 4,00	— 3,99	—	—
					9,67

b. $2\text{BrH} + \text{KOH}$ in 4 Lit.

t (Min.)	w (Kreisgrade)			f	ca
	I.	II.	Mittel		
0	—	—	12,50	—	—
120	8,18	8,18	8,18	1297,2	10,81
395	3,07	3,06	3,06	3607,0	10,77
420	1,76	1,62	1,69	4511,2	10,74
590	— 0,42	— 0,34	— 0,38	6381,1	10,82
∞	— 4,26	— 4,20	— 4,23	—	10,78

2) Chlorwasserstoffsäure.

 a. ClH in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
140	8,32	8,31	8,31	1282,8	9,16
322	4,46	4,40	4,43	2947,3	9,15
445	2,51	2,50	2,50	4095,0	9,20
560	1,12	1,10	1,11	5162,6	9,02
∞	— 3,85	— 3,91	— 3,88	—	9,13

 b. $2\text{ClH} + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
140	8,00	7,96	7,98	1374,8	9,82
322	3,80	3,92	3,86	3175,4	9,86
445	1,95	1,94	1,94	4362,6	9,80
560	0,44	0,46	0,45	5579,8	9,96
∞	— 4,14	— 4,18	— 4,16	—	9,86

3) Salpetersäure.

 a. NO_3H in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
118	9,06	8,99	9,02	1031,4	8,74
334	4,37	4,32	4,35	2967,9	8,89
417	3,06	3,15	3,10	3676,1	8,81
600	0,96	0,82	0,89	5306,5	8,84
∞	— 3,95	— 3,98	— 3,96	—	8,82

 b. $2\text{NO}_3\text{H} + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
124	8,59	8,55	8,57	1168,4	9,42
334	3,83	3,75	3,79	3213,2	9,62
417	2,58	2,62	2,60	3917,0	9,39
600	0,40	0,36	0,38	5646,0	9,41
∞	— 4,15	— 4,17	— 4,16	—	9,46

4) Schwefelsäure.

a. $\frac{1}{2}$ SO_4H_2 in 4 Lit. w (Kreisgrade)

t (Min.)	I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	12,45	—	—
102	10,61	10,59	10,60	519,5	5,09
272,5	7,92	8,01	7,96	1388,6	5,09
399,0	6,29	6,25	6,27	2052,2	5,14
515,0	4,80	4,98	4,86	2696,0	5,23
∞	- 3,98	- 4,00	- 3,96	—	<u>5,14</u>

b. $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,45	—	—
892	3,98	4,08	4,08	3140,8	3,52
1014	3,43	3,29	3,86	3523,0	3,47
1210	2,24	2,24	2,24	4249,2	3,51
1452	0,98	1,05	1,01	5218,5	3,59
∞	- 3,98	- 3,90	- 3,91	—	<u>3,52</u>

5) Oxalsäure.

a. $\frac{1}{2}$ $(\text{CO.OH})_2$ in 4 Lit.

0	—	—	12,60	—	—
908	6,58	6,59	6,58	1944,3	2,14
1030	5,93	5,94	5,93	2217,3	2,15
1205	5,18	5,20	5,19	2580,2	2,14
1450	4,08	4,08	4,08	3105,2	2,14
2485	1,04	1,03	1,08	5138,8	2,11
∞	- 4,08	- 4,08	- 4,08	—	<u>2,14</u>

b. $(\text{COOH})_2 + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	13,47	—	—
1825	12,71	12,68	12,67	201,5	0,110
6250	10,96	10,76	10,86	694,5	0,111
10552	9,34	9,21	9,28	1175,5	0,111
14771	7,99	7,85	7,92	1637,6	0,111
∞	- 4,20	- 4,20	- 4,20	—	<u>0,111</u>

6) Essigsäure.

a. $\text{CH}_3\text{.COOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
1500	12,16	12,08	12,12	101,0	0,067
19800	9,57	9,55	9,56	852,2	0,068
27000	6,78	6,82	6,80	1840,4	0,068
66000	2,09	2,08	2,08	4386,0	0,066
∞	—	—	- 4,00	—	<u>0,067</u>

b. $2 \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{KOH}$ in 4 Lit.

t (Min.)	w (Kreisgrade)			f	ca
	I.	II.	Mittel		
0	—	—	12,50	—	—
20000	12,36	12,34	12,35	39,5	0,0019
66120	12,10	12,14	12,12	101,0	0,0015
94920	11,97	11,89	11,93	152,5	0,0016
∞	—	—	— 4,00	—	<u>0,0017</u>

7) Monochloressigsäure.

 a. $\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{COOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
497	11,24	11,12	11,18	362,0	0,729
1600	8,14	8,18	8,16	1325,0	0,736
4740	3,57	3,57	3,57	3883,8	0,714
10450	— 1,04	— 1,04	— 1,04	7461,4	0,714
∞	— 4,00	— 4,00	— 4,00	—	<u>0,723</u>

 b. $2 \text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{COOH} + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
3837	11,14	11,06	11,10	307,0	0,080
18400	7,48	7,44	7,46	1510,2	0,082
38530	3,75	3,65	3,70	3247,4	0,084
∞	— 3,96	— 3,92	— 3,94	—	<u>0,082</u>

8) Dichloressigsäure.

 a. $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
146	10,74	10,72	10,73	496,0	3,40
317	8,88	8,90	8,89	1079,6	3,41
562	6,84	6,87	6,85	1834,5	3,26
1413	1,59	1,47	1,53	4800,7	3,40
∞	— 3,89	— 3,91	— 3,90	—	<u>3,37</u>

 b. $2 \text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH} + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,55	—	—
580	9,00	8,86	8,93	1068,8	1,83
1427	4,97	5,05	5,01	2616,8	1,83
1916	3,86	3,37	3,36	3848,4	1,82
3000	0,71	0,66	0,68	5418,5	1,80
∞	— 4,13	— 4,10	— 4,11	—	<u>1,82</u>

40 Spohr: Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur

9) Trichloressigsäure.

a. $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ in 4 Lit.

w (Kreisgrade)

t (Min.)	I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	12,50	—	—
297	6,01	5,97	5,99	2156,8	7,30
371,5	4,88	4,76	4,79	2704,8	7,28
537	2,66	2,44	2,55	3961,3	7,38
∞	—4,07	—4,20	—4,13	—	<u>7,32</u>

b. $2 \text{CCl}_3 \cdot \text{COOH} + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
306	6,18	6,03	6,08	2115,2	6,91
384,5	4,96	5,00	4,98	2608,8	6,79
550,0	2,85	2,93	2,89	3739,0	6,80
∞	—4,16	—4,15	—4,15	—	<u>6,83</u>

10) Phosphorsäure.

a. $\frac{1}{3} \text{PO}_4 \text{H}_3$ in 4 Lit.

0	—	—	12,60	—	—
895	10,14	10,21	10,17	691,0	0,772
2409	6,92	6,87	6,89	1840,4	0,764
7119	0,75	0,82	0,79	5444,0	0,765
9602	—0,87	—0,84	—0,85	7300,4	0,760
∞	—3,95	—3,91	—3,93	—	<u>0,765</u>

b. $\frac{2}{3} \text{PO}_4 \text{H}_3 + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	13,34	—	—
6800	13,14	13,16	13,15	47,2	0,007
13400	12,96	12,97	12,96	95,0	0,007
24300	12,71	12,63	12,67	168,0	0,007
∞	—	—	4,00	—	<u>0,007</u>

11) Phosphorige Säure.

a. $\frac{1}{2} \text{POH}(\text{OH})_2$ in 4 Lit.

0	—	—	13,52	—	—
1327	5,81	5,87	5,84	2471,2	1,86
1768	4,25	4,36	4,30	3196,1	1,81
4188	—1,33	—1,36	—1,34	7945,5	1,89
4800	—1,96	—1,92	—1,94	8975,6	1,87
∞	—4,17	—4,19	—4,18	—	<u>1,86</u>

b. $\text{POH}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$ in 4 Lit.

t (Min.)	ω (Kreisgrade)			f	ca
	I.	II.	Mittel		
0	—	—	13,52	—	—
12840	13,40	13,86	13,88	88,6	0,008
17400	13,22	13,18	13,20	52,0	0,008
∞	—	—	-4,18	—	0,003

12) Unterphosphorige Säure.

 a. $\text{POH}_2(\text{OH})$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
147	10,60	10,65	10,62	529,0	3,599
314	8,76	8,78	8,77	1120,4	3,568
579	6,39	6,44	6,41	2015,8	3,485
1432	1,22	1,17	1,19	5080,4	3,548
∞	-3,90	-3,90	-3,90	—	3,55

 b. $2 \text{POH}_2(\text{OH}) + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,55	—	—
605	8,65	8,71	8,68	1149,6	1,95
1444	4,76	4,85	4,80	2722,3	1,88
1921	3,24	3,23	3,23	3566,0	1,86
3082	0,44	0,45	0,44	5650,8	1,86
∞	-4,08	-4,11	-4,09	—	1,89

13) Selensäure.

 a. $\frac{1}{2} \text{SeO}_4\text{H}_2$ in 4 Lit.

0	—	—	13,78	—	—
115	11,26	11,26	11,26	650,5	5,66
360	7,08	7,05	7,06	2045,2	5,68
562	4,48	4,42	4,45	3211,4	5,71
1458	-1,47	-1,46	-1,46	3895,0	5,76
∞	-4,02	-4,04	-4,03	—	5,70

 b. $\text{SeO}_4\text{H}_2 + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	13,78	—	—
182	11,50	11,46	11,48	580,5	4,39
370	8,01	8,02	8,01	1662,7	4,49
560	5,90	5,83	5,86	2500,6	4,46
1424	-0,09	-0,25	-0,17	6440,0	4,52
∞	-4,25	-4,24	-4,25	—	4,46

14) Kieselfluorwasserstoffsäure.

a. $\frac{1}{2}$ SiFl_6H_2 in 4 Lit. w (Kreisgrade)

t (Min.)	I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	13,73	—	—
410	9,14	9,14	9,14	1289,4	3,14
600	7,55	7,40	7,47	1873,1	3,12
1455	2,30	2,33	2,31	4426,2	3,04
1950	0,36	0,37	0,36	5989,4	3,07
∞	-4,15	-4,14	-4,14	—	3,09

b. $\text{SiFl}_6\text{H}_2 + \text{KOH}$ in 4 Lit.¹⁾

0	—	—	13,73	—	—
1800	11,66	11,60	11,63	542,5	0,30
4200	8,99	8,95	8,97	1345,4	0,32
8788	5,45	5,40	5,42	2716,0	0,31
17630	0,47	0,51	0,49	5865,8	0,33
∞	—	—	-4,14	—	0,32

15) Aethylsulfonsäure.

a. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ in 4 Lit.

0	—	—	13,67	—	—
81	10,90	11,04	10,97	715,5	8,83
252	6,69	6,76	6,72	2153,5	8,54
440	3,22	3,47	3,35	3772,0	8,57
∞	-4,10	-4,12	-4,11	—	8,65

b. $2 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	13,67	—	—
89,5	10,67	10,77	10,72	784,0	8,76
263,0	6,00	6,25	6,12	2385,9	9,07
461,0	2,56	2,70	2,63	4180,0	9,07
∞	-4,28	-4,10	-4,19	—	8,97

16) Isäthionsäure.

a. $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ in 4 Lit.

0	—	—	13,67	—	—
106	10,25	10,27	10,26	919,8	8,68
278	6,04	6,06	6,05	2414,5	8,69
470	2,88	2,82	2,85	4039,5	8,59
∞	-4,20	-4,20	-4,20	—	8,65

¹⁾ Eine geringe Fällung von Kieselfluorkalium war in beiden Versuchen entstanden. Die Genauigkeit der Bestimmung ist dadurch in geringem Maasse beeinträchtigt.

b. $2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{KOH}$ in 4 Lit.

t (Min.)	w (Kreisgrade)			f	ca
	I.	II.	Mittel		
0	—	—	13,67	—	—
128	9,59	9,54	9,56	1128,0	9,17
290	5,49	5,57	5,53	2621,6	9,04
488	2,22	2,23	2,22	4401,0	9,02
∞	— 4,31	— 4,28	— 4,29	—	9,08

17) Phenylsulfonsäure.

 a. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{H}$ in 4 Lit.

0	—	—	13,67	—	—
131,5	9,34	9,31	9,32	1203,6	9,15
306,0	5,22	5,21	5,21	2763,4	9,03
504,5	1,94	2,00	1,97	4573,2	9,06
∞	— 4,28	— 4,32	— 4,30	—	9,08

 b. $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	13,67	—	—
141,5	8,69	8,77	8,73	1389,2	9,82
316,0	4,33	4,37	4,35	3154,7	9,98
515,0	1,27	1,22	1,24	5067,4	9,84
∞	— 4,42	— 4,34	— 4,38	—	9,88

18) Methylendisulfonsäure.

 a. $\frac{1}{2}\text{CH}_2\cdot(\text{SO}_3\text{H})_2$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
340	4,16	4,18	4,17	3011,8	8,86
446,5	2,58	2,74	2,66	3901,8	8,74
585,5	0,90	1,07	0,98	5148,0	8,78
∞	— 4,06	— 4,12	— 4,10	—	8,79

 b. $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{KOH}$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
186	6,63	6,79	6,71	1847,5	9,93
276,5	4,80	4,95	4,87	2648,8	9,53
429,0	2,29	2,35	2,32	4030,2	9,51
∞	— 4,19	— 4,24	— 4,21	—	9,67

Um einen Ueberblick der gewonnenen Resultate zu erleichtern, stelle ich sie im Folgenden zusammen unter gleichzeitiger Notirung des procentalen Wachsthum's resp. der procentalen Abnahme der Inversionsconstanten durch die

44 Spohr: Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur
Gegenwart ihrer Neutralsalze, zunächst nach der Stärke der
Säuren geordnet.

Tabelle I.

Untersuchte Säure	Basicität der Säure	Gef. Inversionsconst.		Procentale Aenderung der Constanten
		der Säure an sich	d. Säure + Neutralsalz	
Bromwasserstoffsäure .	einbas.	9,67	10,78	+ 11,5
Chlorwasserstoffsäure .	"	9,13	9,86	+ 8,0
Phenylsulfonsäure . .	"	9,08	9,88	+ 8,8
Methylendisulfonsäure .	zweibas.	8,79	9,67	+ 10,0
Salpetersäure	einbas.	8,82	9,46	+ 7,3
Isaethionsäure	"	8,65	9,08	+ 5,0
Aethylsulfonsäure . . .	"	8,65	8,97	+ 3,7
Trichloressigsäure . .	"	7,32	6,83	- 6,7
Selensäure	zweibas.	5,70	4,46	- 21,8
Schwefelsäure	"	5,14	3,52	- 31,5
Unterphosphorige Säure	einbas.	3,55	1,89	- 46,8
Dichloressigsäure . .	"	3,37	1,82	- 46,0
Kieselfluorwasserstoffs.	zweibas.	3,09	0,32	- 89,7
Oxalsäure	"	2,14	0,111	- 94,8
Phosphorige Säure . .	"	1,86	0,003	- 99,9
Phosphorsäure	dreibas.	0,765	0,007	- 99,1
Monochloressigsäure .	einbas.	0,723	0,082	- 88,7
Essigsäure	"	0,067	0,0017	- 97,5

Bei näherer Betrachtung vorstehender Tabelle ist nun schon ersichtlich, dass mit der Abnahme der Inversionsconstanten, d. h. mit anderen Worten der Stärke der Säuren, auch die Wirkung der Neutralsalze auf positivem Gebiete abnimmt, bald in das negative überschlägt und hier mit weiterer Abnahme der Constanten in negativem Sinne, also schwächend, schnell wächst. Eine Stetigkeit für alle Säuren zusammen hat nicht statt, giebt sich jedoch wohl zu erkennen, wenn wir die ein- und mehrbasischen Säuren trennen. Wir erhalten dann für die ein- und zweibasischen Säuren nachstehende Tabellen:

Tabelle II.

Untersuchte Säure (einbasisch)	Inversionsconstante		Procentale Aenderung der Constanten
	der Säure	von Säure + Salz	
Bromwasserstoffsäure . . .	9,67	10,78	+ 11,5
Chlorwasserstoffsäure . . .	9,13	9,86	+ 8,0
Phenylsulfonsäure	9,08	9,88	+ 8,8
Salpetersäure	8,82	9,46	+ 7,3
Isaethionsäure	8,65	9,08	+ 5,0
Aethylsulfonsäure	8,65	8,97	+ 3,7
Trichloressigsäure	7,32	6,83	- 6,7
Unterphosphorige Säure . . .	3,55	1,89	- 46,8
Dichloressigsäure	3,37	1,82	- 46,0
Monochloressigsäure	0,723	0,082	- 88,7
Eessigsäure	0,067	0,0017	- 97,5

Tabelle III.

Untersuchte Säure (zweibasisch)	Inversionsconstante		Procentale Aenderung der Constanten
	der Säure	von Säure + Salz	
Methylendisulfonsäure . . .	8,79	9,67	+ 10,0
Selensäure	5,70	4,46	- 21,8
Schwefelsäure	5,14	3,52	- 31,5
Kieselfluorwasserstoffsäure .	3,09	0,32	- 89,7
Oxalsäure	2,14	0,111	- 94,8
Phosphorige Säure	1,86	0,003	- 99,9

Da die einfache numerische Relation uns noch nicht deutlich genug die Verschiedenheit der Verhältnisse bei den ein- und zweibasischen Säuren aufdeckt, so ist die graphische Darstellung geboten. In der angefügten Tafel I sind nun die Inversionsconstanten der ein- und zweibasischen Säuren ihrem numerischen Werthe nach auf der Ordinatenachse aufgetragen, die Inversionsconstanten derselben Säure bei Gegenwart ihrer Neutralsalze auf der Abscissenachse. Verbindet man die so erhaltenen Curvenpunkte für die einbasischen Säuren, so ist die Stetigkeit ihrer Aufeinanderfolge unter fortlaufender Verkleinerung ihrer Tangentenwinkel in die Augen springend.

46 Spohr: Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur

Man kann daher wohl mit gutem Grund annehmen, dass „bei den einbasischen Säuren die Einwirkung der Neutralsalze einsäureriger Basen mit diesen Säuren eine einfache Function ihrer Inversions-, allgem. ihrer Affinitätsconstanten ist.“

Die gefundenen Curvenpunkte gehören augenscheinlich einer Parabel an, deren allgemeine Gleichung

$$(y + \alpha)^2 = p(x + \beta)$$

den Beziehungen der Constanten (von Säure und von Säure + Salz) unter einander gut entspricht.

Ich verzichte zunächst noch darauf, eine Berechnung von α , β und p zu geben, bevor die für die Kalisalze erhaltenen Relationen auch für andere Basen erwiesen sind und durch Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Concentrationen sich auch herausgestellt hat, inwieweit letztere jene Relationen ändern.

Es kam zunächst nur darauf an, zu constatiren, ob die zuerst von Löwenthal und Lenssen a. a. O., nachher von Ostwald¹⁾ mitgetheilte Beeinflussung der Säuren in ihren Affinitätswirkungen durch ihre Neutralsalze bei der Rohrzuckerinversion durch verschiedene Säuren stets statthat, und ob sich dabei Regelmässigkeiten zeigen. Letzteres ist, soweit es sich um einbasische Säuren handelt, wohl evident, wenn man die Untersuchungsergebnisse auf Tafel I überblickt.

Anders verhält es sich mit den mehrbasischen Säuren, von denen nur die zweibasischen, weil allein zahlreich genug untersucht, discutirt werden können. Analog dem Vorgang für die einbasischen Säuren sind auf Tafel I auch für die zweibasischen die Punkte construiert, welche die Abhängigkeit der Inversionsconstanten bei Gegenwart der Neutralsalze von den Inversionsconstanten der Säuren allein anschaulich machen sollen. Dieselben liegen in so unregelmässiger Aufeinanderfolge (durch die gestrichelte Linie auf Tafel I angedeutet), dass an eine regelmässige Abhängigkeit derselben von der Grösse der Inversionsconstanten der Säuren (y allein nicht zu denken ist. Es kann dies nicht Wunder

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 209.

nehmen, da der einfache Process der Inversion, wie er bei den einbasischen Säuren verläuft, sich bei den zweibasischen dadurch complicirt, dass die Einwirkung der freien Säure auf das hinzugefügte Neutralsalz auf den ganzen Process natürlich integrirend auftritt und in ihrem Effect von dem Charakter des entstehenden sauren Salzes abhängig ist. Je nachdem dieses stabiler oder weniger stabil in wässriger Lösung ist, wird der Einfluss, den es ausübt, sich von den Verhältnissen bei den einbasischen Säuren entfernen oder sich denselben nähern.

Interessante Aufschlüsse über die Vorgänge bei der Rohrzuckerinversion durch Säuren in Gegenwart ihrer Neutralsalze wird man, wie erklärlich, wohl erst dann erwarten können, wenn dieselben unter den verschiedenartigsten Bedingungen in weiten Grenzen klar gelegt sein werden. Es galt, Schritt vor Schritt diesem Ziele näher zu kommen. Vor Allem schien die Abänderung der Temperatur geeignet, zur Klärung der Frage ein gewichtiges Moment darzubieten. Diese wurde daher vom Verf. zuerst berücksichtigt.

Wie schon eingangs bemerkt, sind präzise Angaben über den Einfluss der Temperatur bisher noch nicht geliefert, und war derselbe daher zunächst bei Anwendung der verschiedenen Säuren zu fixiren.

Mit dem Umfang der Arbeit war eine möglichst einfache Versuchsanstellung bedingt, die auch andererseits deshalb nothwendig war, weil besondere Vorrichtungen nicht in Anwendung gebracht werden konnten. Die Genauigkeit der Resultate wird jedoch genügen, um die gewünschten Anhaltspunkte für den Einfluss der Temperatur bei der Rohrzuckerinversion durch Säuren zu geben.

War bisher eine Temperatur von 25° in Anwendung gekommen, so wurde dieselbe nunmehr zunächst auf 40° , dann auf 55° und endlich auf 70° erhöht. Vorversuche hatten ergeben, dass die Kürze der Inversionszeit bei den stärkeren Säuren und erhöhter Temperatur den Fehler, der durch Wirkung der Temperatur an sich auf den Rohrzucker hervorgebracht wird, verschwinden lässt. Bei den schwächeren Säuren ist wiederum diese Einwirkung auf den Rohrzucker

48 Spohr: Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur

an sich so gering, dass dieselbe auch bei den relativ grösseren Zeiträumen, die zur Inversion erforderlich sind, nicht in Betracht kommt.¹⁾

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten blieben während der Versuche im Beobachtungsrohr eines kleinen Laurent'schen Polarisationsapparates, welcher mit einem Nonius versehen war, der die Ablesung in Hundertstel-Graden möglich machte. Das Beobachtungsrohr war mit einem Blechmantel umgeben, welcher die constante Umspülung des Rohres durch Wasser von der bestimmten Versuchstemperatur gestattete. Der Blechmantel war zweifach mit Sammt bezogen, um den Wärmeverlust auf ein Minimum zu reduciren. Das durchfliessende Wasser kam von einem Thermostaten, der — mit Membranregulirung versehen — bei den höheren Temperaturen auf längere Zeiträume nicht tadellos wirkte, jedoch während der kurzen Dauer der Beobachtungen (30—90 Min.) keine erheblichen Schwankungen zeigte. Das durchfliessende Wasser floss in ein Gefäss von mit dem Thermostaten gleicher Grösse und wurde in demselben auch auf der Versuchstemperatur erhalten. Von Zeit zu Zeit wurde, sobald der Thermostat sich merklich geleert hatte, das Wasser aus jenem Gefäss in diesen zurückgeschöpft.

Die verwandten Lösungen waren genau, wie die bei 25°, gemischt, also auf 5 Cc. Normal-Säurelösung 10 Cc. Wasser und 5 Cc. Zuckerlösung.

Bei 40° ergaben sich folgende Resultate:

1) Bromwasserstoffsäure.

BrH in 4 Lit.

Versuch I.

<i>t</i> (Min.)	<i>w</i> (Kreisgrade)	<i>f</i>	<i>ca</i>
0	10,39	—	—
15	7,32	1132,6	75,5
30	4,95	2268,3	75,6
50	2,66	3749,0	75,0
∞	— 2,98	—	75,4

¹⁾ Es ist hier die Wirkung auf den Rohrzucker gemeint, welche sich in schwächerer oder stärkerer Bräunung der Lösungen äussert.

Versuch II.

t (Min.)	w (Kreisgrade)	f	ca
0	9,77	—	—
15	6,80	1126,5	75,1
25	5,20	1881,0	75,2
45	2,72	3994,0	75,4
55	1,77	4149,8	75,4
∞	— 3,23	—	<u>75,3</u>

2) Aethylsulfonsäure.

 $C_2H_5 \cdot SO_3H$ in 4 Lit.

Versuch III.

0	8,41	—	—
15	5,92	1055,8	70,4
21	5,09	1473,2	70,1
30	3,95	2121,5	70,7
35	3,38	2486,3	71,0
∞	— 3,13	—	<u>70,5</u>

3) Trichloressigsäure.

 $CCl_3 \cdot COOH$ in 4 Lit.

Versuch IV.

0	7,07	—	—
25	4,05	1513,8	60,5
35	3,16	2083,7	59,5
45	2,42	2681,6	58,3
50	2,01	2951,6	59,0
∞	— 3,19	—	<u>59,3</u>

4) Dichloressigsäure.

 $CHCl_2 \cdot COOH$ in 4 Lit.

Versuch V.

0	6,99	—	—
25	5,53	678,5	27,1
40	4,75	1090,0	27,2
45	4,56	1196,8	26,6
50	4,33	1328,6	26,6
55	4,09	1471,4	26,7
∞	— 3,10	—	<u>26,8</u>

5) Methylendisulfonsäure.

 $\frac{1}{2} \text{CH}_2 \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2$ in 4 Lit.

Versuch VI.

t (Min.)	w (Kreisgrade)	f	ca
0	9,16	—	—
15	6,38	1107,4	73,8
25	4,90	1837,3	73,5
35	3,71	2528,4	72,2
45	2,63	3268,2	72,6
55	1,75	3979,0	72,3
∞	— 3,19	—	72,9

6) Schwefelsäure.

 $\frac{1}{2} \text{SO}_4\text{H}_2$ in 4 Lit.

Versuch VII.

0	12,16	—	—
32	8,28	1277,0	40,6
50	6,41	2058,5	41,2
71	4,75	2894,5	41,3
90	3,54	3625,0	40,3
∞	— 3,07	—	40,8

7) Oxalsäure.

 $\frac{1}{2} (\text{COOH})_2$ in 4 Lit.

Versuch VIII.

0	5,99	—	—
15	5,49	243,0	16,2
25	5,12	432,5	17,3
35	4,82	591,5	16,9
45	4,53	751,5	16,7
∞	— 3,20	—	16,8

8) Phosphorsäure.

 $\frac{1}{3} \text{PO}_4\text{H}_3$ in 4 Lit.

Versuch IX.

0	7,33	—	—
13,5	7,14	79,0	5,87
30,0	6,92	172,5	5,73
42,5	6,74	250,0	5,88
55,0	6,59	316,5	5,75
∞	— 3,20	—	5,81

Es würde zu weit führen, auch für die übrigen Temperaturen die Rechnungen vollständig aufzuführen. Es genügt an dem Vorigen, um zu ersehen, wie mit der erhöhten Temperatur die Schwierigkeit, sehr übereinstimmende Zahlen zu erhalten, wächst, wenn auch im Grossen und Ganzen die Beziehungen sich deutlich erkennen lassen, wie wir gleich sehen werden.

Ich lasse zunächst eine Tabelle folgen, welche die aufgeführten Resultate beisammen enthält, dazu noch die bei 55° und 70° erhaltenen und die früher für die Temperatur von 25° ermittelten.

Tabelle IV.

Säure	Inversionsconstante bei			
	25°	40°	55°	70°
Bromwasserstoffsäure .	9,67	75,35	491,5	—
Aethylsulfonsäure . .	8,65	70,5	—	—
Trichloressigsäure . .	7,82	59,3	—	—
Dichloressigsäure . .	3,37	26,8	163,6	—
Essigsäure	0,067	0,537	—	—
Methylendisulfonsäure .	8,79	72,9	—	—
Schwefelsäure	5,14	40,8	251,5	—
Oxalsäure	2,14	16,8	—	—
Phosphorsäure	0,765	5,81	35,5	182,3

Schon bei oberflächlicher Betrachtung der Tabelle lässt sich eine Gleichmässigkeit in der Aenderung der Constanten durch die Temperatursteigerung nicht verkennen. Dieselbe ist nun thatsächlich auch vorhanden. Bei sämmtlichen einbasischen Säuren beträgt die Inversionsconstante bei 40° das 7,8—8,2fache, von den Inversionsconstanten bei 25°, bei 55° das 48,5—50,8fache. Bei den zweibasischen Säuren sind fast genau dieselben Verhältnisse, Phosphorsäure zeigt dagegen das kleinste Verhältniss, und zwar bei 40° das 7,6fache und bei 55° das 46,4fache von der Constanten bei 25°.

Die Schwankungen rühren offenbar von Nebenumständen her, wesentlich wohl von der Affinitätswirkung zwischen Säure und Wasser, welche bei den verschiedenen Säuren sich verschieden stark geltend macht. Wir werden später

52 Spohr: Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur

sehen, dass die Phosphorsäure bei höherer Temperatur durch die halbe äquivalente Menge Kali ihre invertirende Kraft ganz verliert. Aehnlich, nur in bedeutend geringerem Maasse, wird sie wohl auch vom Wasser selbst mehr als die anderen Säuren in ihrer Inversionsfähigkeit beeinflusst, woraus sich die relativ geringere Zunahme der Inversionsconstanten mit Erhöhung der Temperatur erklärt.

Was nun die Zunahme der Inversionsconstanten in Summa anlangt, so ist klar ersichtlich, dass dieselbe stetig fortläuft, ebenso deutlich zeigt sich aber auch die Abnahme dieser stetigen Steigerung für die einzelnen Temperaturintervalle. Während bei den ersten 15° Steigerung die Constanten am Anfang und am Ende des Intervalles sich wie 1 : 8 verhalten, wird dieses Verhältniss bei weiteren 15° Steigerung wie 1 : 6 und bei der letzten beobachteten 15° Steigerung wie 1 : 5. Dass dies in gleichem Sinne fortgeht, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Es fragt sich nun, wie die gefundenen Resultate sich graphisch darstellen lassen. Die Tafel II giebt die Aufklärung. Die Inversiontconstanten sind auf der Abscissenachse, die Temperaturen auf der Ordinatenachse aufgetragen. Die Regelmässigkeit und Analogie der Aufeinanderfolge der Curvenpunkte ist wohl evident.

Handelt es sich darum, dieser Regelmässigkeit eine mathematische Formulierung zu geben, so entspricht dem rapiden Wachsen der Constanten, sowie dem Verlauf der Curvenpunkte augenscheinlich die Exponentialgleichung

$$x = a^y,$$

wo x die Inversionsconstante bei der Temperatur y repräsentirt, a den Factor des Energiewachsthums mit der Temperatur und zwar pro Grad. Dennoch genügt diese einfachste Form der Gleichung den thatsächlichen Verhältnissen nicht, da ihr zufolge die Inversionsconstanten für alle Säuren bei derselben Temperatur gleich sein müssten, was keineswegs der Fall ist. Es muss also noch ein Factor hinzutreten, der dieser Ueberlegung Ausdruck giebt. Am geeignetsten bilden wir denselben ebenfalls als Potenz von a und haben demnach

$$x = a^y \cdot a^b$$

d. h. $x = a^{y+b}$.

Sehen wir nun nach, ob für je zwei zusammenhängende x und y die Basis a und der Exponent b constant sind, so haben wir zu deren Berechnung die Gleichungen

$$x_1 = a^{y_1+b} \quad \text{und} \quad x_2 = a^{y_2+b}$$

$$\text{oder } \log x_1 = (y_1 + b) \log a \quad \text{und} \quad \log x_2 = (y_2 + b) \log a,$$

woraus

$$b = \frac{y_2 \log x_1 - y_1 \log x_2}{\log x_2 - \log x_1}$$

$$\text{und } \log a = \frac{\log x_1 - \log x_2}{y_1 - y_2}.$$

Es ergeben sich mit Hilfe derselben nachfolgende Werthe:

Basis a.

für	BrH	CCl ₂ H. COOH	PO ₄ H ₃	SO ₄ H ₂
$y_1 = 25y_2 = 40$	1,147	1,148	1,143	1,135
$y_1 = 25y_2 = 45$	1,142	1,142	—	—
$y_1 = 25y_2 = 50$	1,142	1,140	—	—
$y_1 = 25y_2 = 55$	1,140	1,138	1,137	1,123
$y_1 = 25y_2 = 70$	—	—	1,130	—

Exponent b.

für	BrH	CCl ₂ H. COOH	PO ₄ H ₃	SO ₄ H ₂
$y_1 = 25y_2 = 40$	— 8,4	— 16,2	— 27,0	— 15,1
$y_1 = 25y_2 = 45$	— 8,0	— 15,8	—	—
$y_1 = 25y_2 = 50$	— 7,9	— 15,7	—	—
$y_1 = 25y_2 = 55$	— 7,7	— 15,6	— 27,1	— 14,3
$y_1 = 25y_2 = 50$	—	—	— 27,2	—

Durch welchen Einfluss die Basis a und der Potenzexponent b in den ersichtlichen Grenzen variiren, ist mir nicht erklärlich; ich unterlasse daher auch eine weitere Discussion der gegebenen Beziehungen, bis sichere Anhaltspunkte dafür gefunden sein werden. Soviel steht jedoch nach den vorliegenden Untersuchungen fest, dass die aufgestellte Beziehung

$$x = a^y \cdot a^b \quad \text{oder} \quad x = a^y \cdot \text{Const.}$$

dem wahren Sachverhalt sehr nahe kommt, mithin auch „ein allgemeiner gesetzmässiger Zusammenhang zwischen Inversionsgeschwindigkeit resp. Affinitätsintensität und Temperatur besteht“.

Zu meinem eigentlichen Thema: dem Einfluss der Neutralsalze zurückkehrend, kann ich mich nach vorigen Ausführungen jetzt darauf beschränken, die Versuchsergebnisse über die Grösse der Inversionsconstanten der Säuren in Gegenwart ihrer Kalisalze bei steigender Temperatur zu verzeichnen. Zum Vergleich stehen die der Säuren an sich daneben.

Tabelle V.

Säure	Temperatur	Inversionsconstante		Procentale Aenderung
		der Säure	der Säure + Salz	
Bromwasserstoffsäure .	25°	9,67	10,78	+ 11,5
	40°	75,35	82,55	+ 9,6
	55°	491,5	517,6	+ 5,3
Aethylsulfonsäure . .	25°	8,65	8,97	+ 3,7
	40°	70,5	72,9	+ 3,4
Trichloressigsäure . .	25°	7,32	6,83	— 6,7
	40°	59,3	54,6	— 7,9
Dichloressigsäure . .	25°	3,37	1,82	— 46,0
	40°	26,8	12,2	— 54,5
	55°	163,6	69,6	— 57,4
Essigsäure	25°	0,067	0,0017	— 97,4
	40°	0,537	0,0081	— 98,5
Methylendisulfonsäure .	25°	8,79	9,67	+ 10,0
	40°	72,9	78,0	+ 7,0
Schwefelsäure	25°	5,14	3,52	— 31,5
	40°	40,8	23,5	— 42,4
Phosphorsäure	25°	0,765	0,007	— 99,9
	40°	5,81	0,000	— 100,0

Zur deutlicheren Uebersicht füge ich der vorigen Tabelle eine weitere mit alleiniger Verzeichnung der procentalen Aenderung bei bestimmter Säure und Temperatur hinzu.

Tabelle VI.

Untersuchte Säure	Procentale Aenderung bei		
	25°	40°	55°
Bromwasserstoffsäure . . .	+ 11,5	+ 9,6	+ 5,3
Aethylsulfonsäure	+ 3,7	+ 3,4	—
Trichloressigsäure	— 6,7	— 7,9	—
Dichloressigsäure	-- 46,0	— 54,5	— 57,4
Essigsäure	— 97,4	— 98,5	—
Methylendisulfonsäure . . .	+ 10,0	+ 7,0	—
Schwefelsäure	— 31,5	— 42,4	—
Phosphorsäure	— 99,9	— 100,0	—

Ueberblicken wir die verzeichneten Resultate, so finden wir kein wohl ausgeprägtes Merkmal zum Unterschied der ein- und mehrbasischen Säuren. Bei beiden Gruppen sehen wir eine stufenweise Verringerung des stärkenden Einflusses der Neutralsalze bei den starken Säuren und eine ebenso fortlaufende Steigerung des schwächenden Einflusses der Neutralsalze bei den schwachen Säuren mit Erhöhung der Temperatur Platz greifen.

Es ist dabei nicht zu verkennen, dass der Verlauf dieses Vorganges bei den mehrbasischen Säuren ein beschleunigter ist, als bei den einbasischen, gleichwie auch bei derselben Temperatur die Schwächung der schwächeren zweibasischen Säuren durch ihre Neutralsalze bedeutender ist, als bei den gleich starken einbasischen Säuren.

Das Ziel der nächsten Versuche wird die Abänderung der Salzmenge einerseits, der Wassermenge andererseits bilden, woran sich dann die Discussion der gesammten Resultate anreihen soll, welche hier verfrüht wäre.

Ich kann diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne Hrn. Prof. Dr. Ostwald für seine überaus liebenswürdige Unterstützung nach jeder Richtung bei vorliegender Arbeit, welche seiner Anregung zufolge entstanden ist, zu danken.

Riga, Polytechnicum, Mai 1885.

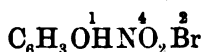
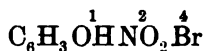
Benzyläther bromirter Nitrophenole und ihr Verhalten bei der Reduction;

von

Georg Roll und O. Hölz.

(Mittheilung von **W. Staedel**, aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

Zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurden Mono- und Dibrom-o-Nitrophenol und Mono- und Dibrom-p-Nitrophenol verwandt, wie sie nach dem von **H. Brunck**¹⁾ beschriebenen Verfahren durch Bromiren von o-Nitrophenol, bezw. p-Nitrophenol erhalten werden. Es ist bekannt, dass diesen Verbindungen die folgenden Formeln zukommen²⁾:



Darstellung der Benzyläther.

Die Herstellung der Benzyläther gelang leicht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Salze der gebromten Nitrophenole. Dabei wurde beobachtet, dass sich die Salze der gebromten p-Nitrophenole leichter zersetzen, als die entsprechenden o-Nitrophenolabkömmlinge. So konnte beispielsweise der Monobrom-p-Nitrophenolbenzyläther durch Erhitzen des betreffenden Bariumsalzes mit Alkohol und Benzylchlorid im offenen Kolben leicht erhalten werden, während zur Darstellung der entsprechenden o-Nitroverbindung das Kaliumsalz verwendet werden musste; ferner liess sich Dibrom-p-Nitrophenolkalium mit kochendem Alkohol und Benzylchlorid vollständig umsetzen, dagegen blieb das

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1867, S. 202.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 73.

Kaliumsalz des Dibrom-o-Nitrophenols unter gleichen Bedingungen, ja selbst beim Erhitzen mit Benzylchlorid auf 120°—130° während vieler Stunden unzersetzt. Ausserdem zeigte es sich, dass in keinem Falle die Reactionstemperatur höher als 100° zu sein brauchte. Die Versuche konnten sämmtlich in offenen Gefässen gemacht werden. Allerdings dauerten dieselben dann oft 6—8 Stunden lang Anwendung höherer Temperatur, also Erhitzen im Glasrohr auf 150°, beschleunigte die Reaction bedeutend, hatte aber den Nachtheil, dass es dann ungemein schwierig war, die gebildeten Benzyläther ganz rein zu erhalten. Meist waren sie braun oder dunkelgelb und dann selbst durch häufiges Umkrystallisiren nicht in hellgelben Krystallen zu erhalten. Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Reagentien stets genau in dem Verhältniss, wie es die Zersetzungsgleichung vorschrieb, angewandt wurden.

Monobrom-o-Nitrophenolbenzyläther,

$C_6H_3(\overset{4}{Br})(\overset{2}{NO_2})(\overset{1}{O}CH_2C_6H_5)$, aus Monobrom-o-Nitrophenolkalium und Benzylchlorid (in Gegenwart von Alkohol), krystallisirt aus Alkohol sehr leicht in langen, dicken, hellgelben Nadeln oder Säulchen, schmilzt bei 83,5° (uncorr.) und löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol oder Eisessig, weniger leicht in Benzol, Aether oder Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln er gleichfalls leicht in prachtvollen Krystallen erhalten werden kann.

0,3122 Grm. Substanz gaben 0,1883 Grm. AgBr; gefunden 25,65 %, berechnet 25,97 % Br.

Dibrom-o-Nitrophenolbenzyläther,

$C_6H_2(\overset{6}{Br})(\overset{4}{Br})(\overset{2}{NO_2})(\overset{1}{O}CH_2C_6H_5)$, aus Dibrom-o-Nitrophenolsilber und Benzylchlorid (in Gegenwart von Alkohol), krystallisirt aus Alkohol, in dem er leicht löslich ist, nicht schön, dagegen aus Aether in grossen, compacten, anscheinend monoklinen, hellgelben Krystallen, schmilzt bei 64,5° (uncorr.) und ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig.

58 Roll u. Holz: Benzyläther bromirter Nitrophenole

0,2265 Grm. Substanz gaben 0,2208 Grm. AgBr; gefunden 41,45 %, berechnet 41,34 % Br.

Monobrom-p-Nitrophenolbenzyläther,

$C_6H_5(Br)(NO_2)(OCH_2C_6H_5)$, aus Monobrom-p-Nitrophenolbarium und Benzylchlorid (in Gegenwart von Alkohol), krystallisirt aus Alkohol in sehr schönen, glänzenden, fast farblosen Blättern oder Tafeln, schmilzt bei $125,5^{\circ}$ (uncorr.), löst sich nicht in Wasser, dagegen ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

0,3185 Grm. Substanz gaben 0,1955 Grm. AgBr; gefunden 26,12 %, berechnet 25,97 % Br.

Dibrom-p-Nitrophenolbenzyläther,

$C_6H_4(Br)_2(NO_2)(OCH_2C_6H_5)$, aus Dibrom-p-Nitrophenolalium und Benzylchlorid (in Gegenwart von Alkohol), krystallisirt aus heissem Alkohol sehr leicht in zolllangen, feinen, leicht zerbrechlichen, fast farblosen Nadeln, schmilzt bei $93,5^{\circ}$ und löst sich nicht in Wasser, nicht leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

0,1492 Grm. Substanz gaben 0,1459 Grm. AgBr; gefunden 41,62 %, berechnet 41,34 % Br.

Reduction der Benzyläther.

Nachdem die Reduction der einfach und zweifach gebromten Methyl- und Aethyläther des o- und p-Nitrophenols so leicht und glatt zu gebromten Anisidinen und Phenetidinen geführt hatte¹⁾, schien es interessant, aus den vorstehend beschriebenen Benzyläthern durch Reduction die entsprechenden Amidoäther darzustellen. Die Benzyläther wurden zu diesem Zweck der Einwirkung von Zinn und Salzsäure unterworfen, dabei aber nicht allein vollkommen reducirt, sondern gleichzeitig auch verseift. Statt der erwarteten Amidobenzyläther erhielt man die entsprechenden Amidophenole.

Mannichfache Variirung der Versuchsbedingungen, ebenso

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 55.

wie die Anwendung anderer Reductionsmittel führten nicht zu den erwarteten Amidobenzyläthern.

Am eingehendsten wurde in dieser Richtung der Monobrom-p-Nitrophenolbenzyläther untersucht. Derselbe wurde in kleinen Portionen in eine Mischung von Zinn und Salzsäure eingetragen. Da jedoch die Lösung des Aethers nur äusserst langsam erfolgte, wurde das Reductionsgemisch bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung ging nun schneller von statten und wurde noch durch häufiges Umschütteln befördert. Während dieses Vorganges machte sich der charakteristische Geruch des Benzylchlorids bemerkbar. Nachdem sich der Aether vollständig gelöst hatte, wurde die Flüssigkeit filtrirt und erkalten gelassen. Nach einiger Zeit war dieselbe mit kleinen glänzenden Krystallen von blättrigem Gefüge durchsetzt, welche sich bei näherer Prüfung als das Zinndoppelsalz des Monobrom-p-Amidophenols erwiesen. Das Salz wurde nun in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelzinn durch Eindampfen concentrirt, wobei es allmählich dunkelviolett wurde. Aus der so dargestellten Lösung des Chlorhydrats erhielt man die Base durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak. Nahm man an dessen Stelle Natronlauge, so entstand eine dunkle Fällung, die auf weiteren Zusatz von Natronlauge wieder verschwand, ein Zeichen, dass dieselbe nicht aus dem erwarteten Benzyläther, sondern aus einem Amidophenol bestand.

Da man bei dieser Art der Reduction zu keinem Amidobenzyläther gelangte, wurde eine andere Art der Amidirung versucht. Der Aether wurde in Eisessig gelöst, mit granulirtem Zinn zusammengebracht, und in diese Mischung Salzsäure in gleichmässigem Strome eingeleitet. Aber auch hier trat wieder Zersetzung ein, wie der deutlich bemerkbare Geruch nach Benzylchlorid erkennen liess. Kurz nach Beginn der Reaction schieden sich Krystalle aus, die sich jedoch beim weiteren Einleiten von Salzsäure wieder lösten. Als der Process beendet schien, wurde die Chlorwasserstoffentwicklung unterbrochen, aus dem Reductionsgemisch nach dem Filtriren das Zinn gefällt und das Filtrat vom Schwefel-

zinn stark eingedampft. Schliesslich wurde die Base mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Die Löslichkeit derselben in Natronlauge und Ammoniak charakterisirte sie als ein Amidophenol.

Nun wurde ein weiterer Versuch der Reduktion gemacht und zwar mit Natriumamalgam. Der Aether, welcher sich in alkoholischer Lösung befand, wurde mit der für die Amidirung der Nitrogruppe berechneten Menge Natriumamalgam zusammengebracht und unter zeitweisem Umschütteln einen Tag sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde die alkoholische Lösung von dem Quecksilber abgossen, mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Die concentrirte Lösung wurde mit wenig Wasser verdünnt und mit Ammoniak versetzt. Es fielen kleine glänzende Flitterchen aus, welche auf einem Filter gesammelt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Die auf diese Weise gewonnene Substanz war weiss und besass einen starken Glanz. Der Schmelzpunkt lag bei 79° — 80° . Die Ausbeute war sehr gering, die Verbindung wurde vorläufig nicht näher untersucht. Möglich, dass sie den amidirten Benzyläther darstellt.

Eine Reduction des Benzyläthers mit Zinkstaub und Eisessig lieferte ein dunkelbraunes schmieriges Produkt, ebenso diejenige mit Zinkstaub und Natronlauge. Längeres Erwärmen des Nitrobenzyläthers mit alkoholischem Schwefelammonium liess denselben gänzlich unverändert.

Ganz analoge Resultate wurden bei der Untersuchung des Dibrom-p-Nitrophenyläthers, des Mono- und des Dibrom-o-Nitrophenolbenzyläthers erhalten. Als man diese Aether in eine erwärmte Mischung von Zinn und concentrirter Salzsäure eintrug, konnte stets der Geruch nach Benzylchlorid bemerkt werden; bei einem Versuch wurden die sich entwickelnden Dämpfe in einer Vorlage verdichtet, wobei man Oeltropfen erhielt, welche als Benzylchlorid angesprochen werden konnten. In den meisten Fällen erhielt man beim Erkalten der zinnhaltigen Lösung eine Krystallisation des Zinndoppelsalzes des Amidophenols.

Die so gewonnenen gebromten Amidophenole wurden

genau verglichen mit den aus den gebromten Nitrophenolen selbst durch Reduction erhaltenen Verbindungen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Körper ist in den beiden folgenden Abhandlungen gegeben.

p-Brom-o-Amidophenol;

von

Dr. Franz Schütt.

(Mittheilung von W. Staedel, aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

Veranlassung zu dieser Arbeit gab die Mittheilung von F. Pfaff¹⁾, dass Monobrom-m-Nitrophenol durch Zinn und Salzsäure zu m-Amidophenol zersetzt werde. Da F. Pfaff ferner anführt, dass die relative Stellung der substituierenden Atomgruppen auf dies Verhalten nicht von Einfluss sein könne, so müsste auch das Monobrom-o-Nitrophenol bei der Reduction entbromt werden, während nach meinen Untersuchungen über Bromitro- und Bromamido-Anisole und -Phenetole²⁾ zu erwarten war, dass analog den Aethern auch die Phenole selbst zu bromhaltigen Amidokörpern reducirt werden. Es war demnach interessant, das Verhalten des Brom-o nitrophenols beim Reduciren näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde reines p-Brom-o-Nitrophenol in kleinen Portionen in eine Mischung von Zinnfolie und concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Substanz löste sich theilweise unter freiwilliger Erwärmung auf. Gegen Ende der Reaction wurde die Masse, um völlige Auflösung herbeizuführen, gelinde erwärmt. Aus der Lösung wurde, nachdem durch Eindampfen ein Theil der Salzsäure entfernt war, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die zinnfreie Flüssig-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 613.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 55.

keit wurde nun stark eingedampft, dann mit kohlen-saurem Ammoniak neutralisirt und heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle aus derselben aus. Diese wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Waschen mit Eiswasser gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet.

Ich erhielt auf diese Weise das p-Brom-o-Amidophenol als schwach gelblich gefärbte Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol schon in der Kälte, in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff erst beim Erwärmen sich in erheblicher Menge lösen. Beim Erkalten der heiss gesättigten Schwefelkohlenstofflösung scheiden sich feine Blättchen aus. Schmelzpunkt 128°.

Die wässrige Lösung der Nadeln färbt sich mit Eisenchlorid selbst bei starker Verdünnung tief kirschroth. Bei längerem Stehen setzt sich daraus ein braunrother Schlamm ab.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	I.	0,3174 Grm. Substanz gaben	0,3158 Grm. AgBr.
	II.	0,2995 „ „ „	0,2978 „ „
	Gefunden.		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5Br(NH_2)(OH)$.
Brom	42,33 %	42,32 %	42,55 %

Zur Darstellung der Salze des Bromamidophenols wurden alkoholische Lösungen desselben mit den betreffenden Säuren versetzt und dann der Verdunstung überlassen. Die Lösungen färben sich sofort auf Zusatz der Säuren rosaroth und werden zum Theil allmählich dunkler.

Das Chlorhydrat bildete schöne, röthlich gefärbte Blätter, sehr leicht in Wasser löslich. Das Bromhydrat krystallisirte von allen Salzen am leichtesten. Es bildete schöne, anscheinend quadratische Tafeln von lichtrosa Farbe, welche an der Luft infolge von Verwitterung rasch trübe wurden. Das Nitrat wurde in Form von dunkelbraunen, flachen Säulchen erhalten, welche an der Luft nicht verwitterten. Das Sulfat, $(C_6H_5NBrO)_2H_2SO_4$, fällt als krystallinischer, weisser Niederschlag beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure.

Aus Wasser liess es sich umkrystallisiren und bildete dann schwach grau gefärbte, glänzende Blättchen.

Die Analyse ergab:

I. 0,36275 Grm. Substanz gaben 0,1789 Grm. BaSO₄

II. 0,28000 " " " 0,1373 " "

Gefunden.		Berechnet
I.	II.	für (C ₆ H ₃ NBrO) ₂ H ₂ SO ₄ .
H ₂ SO ₄	20,74 %	20,62 %
		20,67 %

Die Acetverbindung, C₆H₃Br(OH)(NHC₂H₃O), wurde aus Bromamidophenol und Acetanhydrid leicht erhalten. p-Brom-o-Amidophenol erwärmte sich beim Vermischen mit Acetanhydrid sehr stark, während es sich vollständig darin löste. Das Product wurde mehrere Male mit wenig Wasser ausgekocht und dann in heissem Wasser gelöst; beim Erkalten schieden sich zuerst viel Blättchen, später wenig Nadeln aus. Die Blättchen waren goldgelb, in Wasser sehr schwer löslich und bei 177° (uncorr.) schmelzbar. Ihre Analyse ergab:

0,4607 Grm. Substanz gaben 0,3770 Grm. AgBr.

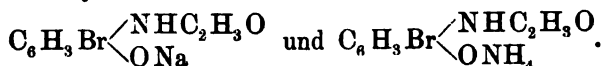
	Gefunden.	Berechnet für C ₆ H ₃ BrNO ₂ .
Brom	34,81 %	34,74 %

Die Nadeln waren gelblich weiss und erheblich leichter löslich als die Blättchen; sie schmolzen bei 179°. Ihre Analyse ergab:

0,4260 Grm. Substanz gaben 0,3456 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet für C ₆ H ₃ BrNO ₂ .
Brom	34,52 %	34,74 %

Beide Acetverbindungen lösten sich in Alkalien. Beim Stehen concentrirter Lösungen derselben in Natronlauge schieden sich bald weisse, glänzende Blättchen aus, während die ammoniakalische Lösung gelbe, flache Nadeln lieferte. Es geht hieraus hervor, dass beide verschiedene Krystalle dieselbe chemische Verbindung, nämlich das im Amid acetylrte p-Brom-o-Amidophenol darstellen. Die zuletzt genannten Krystalle sind offenbar dessen Na- bzw. NH₄-salz:



Mit dem im Vorstehenden beschriebenen p-Brom-o-Amidophenol erwies sich das aus p-Brom-o-Nitrophenolbenzyläther durch Reduction erhaltene Product (siehe vorige Abhandlung) vollkommen identisch.

Dass sich bei der Reduction des p-Brom-o-Nitrophenols mit Zinn und Salzsäure neben p-Brom-o-Amidophenol kein o-Amidophenol gebildet haben kann, zeigte folgender Versuch:

Monobrom-o-Nitrophenol wurde, wie oben angegeben, reducirt, das Zinn mit Natriumcarbonat ausgefällt, heiss filtrirt, und die alkalische Lösung eingedampft. Beim Erkalten schieden sich bromhaltige Krystallnadeln aus, die den oben erwähnten vollkommen glichen. Sie wurden von der Flüssigkeit getrennt, und letztere dann mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrig-alkalische Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand wurde gegläht und auf Brom geprüft. Er erwies sich bromfrei.

Das p-Brom-o-Nitrophenol wird also beim Reduciren nicht entbromt.

Die Behauptung von F. Pfaff, dass die Ursache der von ihm beobachteten Erscheinung „keinesfalls in der Stellung gesucht werden könne, welche die Nitrogruppe und das Brom zu einander einnehmen“, erscheint hiernach wohl nicht berechtigt zu sein, wenn, was allerdings zum mindesten wahrscheinlich, das von Pfaff beschriebene Brom-m-Nitrophenol ein wahres Bromsubstitutionsproduct des m-Nitrophenols ist.

Uebrigens dürfte hier auf Mittheilungen von Joh. Lindner¹⁾ hingewiesen werden, aus denen hervorgeht, dass sich m-Nitrophenol ebenso leicht in bromirte Nitroanisole und Nitrophenetole und diese in bromirte m-Anisidine und Phenetidine überführen lassen, wie o- und p-Nitrophenol.

¹⁾ Inauguraldissertation, Tübingen 1885.

Bromamidophenole;

von

Otto Hölz.

(Mittheilung von W. Staedel, aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

Entgegen den in der vorhergehenden Abhandlung citirten Angaben von Pfaff lassen sich einfach und zweifach bromirte Nitrophenole, ebenso wie ihre Methyl- und Aethyläther durch Zinn und Salzsäure leicht reduciren, ohne hierbei Brom abzugeben. Wie bei einer früheren Gelegenheit gezeigt wurde¹⁾, geben hierbei die gebromten Nitrophenolmethyl- und -äthyläther leicht und glatt gebromte Anisidine und Phenetidine, während die entsprechenden Benzyläther durch die zur Reaction angewendete Salzsäure unter gleichzeitiger Bildung von Benzylchlorid zu gebromten Amidophenolen reducirt werden.

Die gelegentlich der Untersuchung dieser letzteren Reaction erhaltenen gebromten Amidophenole sollen im Nachfolgenden beschrieben werden. Zum Vergleiche wurden die gleichen Verbindungen auch aus den gebromten Nitrophenolen selbst dargestellt. Als Reductionsmittel sowohl der Benzyläther als auch der freien Bromnitrophenole diente stets Zinn und Salzsäure, und ist es im Wesentlichen gleichgültig, ob man die ersteren oder die letzteren anwendet. Die Benzyläther lösen sich etwas schwerer in der Reactionsmasse auf. Das sich bei ihrer Zersetzung bildende Benzylchlorid verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, sobald es entsteht.

o-Brom-p-Amidophenol, $C_6H_3BrNH_2OH$.

o-Brom-p-nitrophenol oder dessen Benzyläther wurde in eine erwärmte Mischung von Zinn und Salzsäure eingetragen und damit so lange erwärmt, bis es sich gelöst hatte; hierauf wurde die noch heisse Flüssigkeit vom überschüssigen

¹⁾ Lieb. Ann. 217, 55 u. dieser Band S. 58.

Zinn abfiltrirt. Nach dem Erkalten schied sich in reichlicher Menge das Zinndoppelsalz des Bromamidophenols ab. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, und die Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Die so erhaltene Lösung des Chlorhydrats wurde etwas eingedampft und dann mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wobei die freie Base als vollkommen weisser krystallinischer Niederschlag sich ausschied. Derselbe wurde aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Das o-Brom-p-amidophenol bildet, aus verdünntem Weingeist krystallisirt, kurze Nadeln oder dicke Säulchen, welche am Lichte sich bald bräunlich färben. In Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, schmilzt es bei 158° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung. Mit Alkalien und Ammoniak, in welchen es sich leicht löst, bildet es krystallisirende Salze, ebenso auch mit Säuren, welche es leicht aufnehmen. Die alkalische Lösung der Base giebt mit Säuren krystallinische Fällungen der Salze.

Die Analyse ergab:

0,1828 Grm. Substanz gaben 0,1811 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet für C_6H_3BrNO .
Brom	42,14 %	42,55 %

Das Chlorhydrat, $C_6H_3BrOHNH_2HCl$, wurde in Form von kleinen, silbergrauen, glänzenden Blättchen erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich; seine wässrige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft rasch violett und scheidet schliesslich dunkle Flocken ab. Das Salz scheint durch Wasser theilweise zersetzt zu werden. Concentrirte Salzsäure fällt es aus seiner wässrigen Lösung aus.

Das Chlorostannat, $(C_6H_3BrOHNH_2HCl)_2 + SnCl_2$, wie es nach obiger Beschreibung erhalten wurde, krystallisirt sehr leicht in weissen, glänzenden Blättchen.

Das Sulfat krystallisirt in kleinen, glänzenden Säulen, welche in Wasser nicht sehr leicht löslich sind. Das Nitrat scheidet sich in Form glänzender Täfelchen aus seiner heiss gesättigten Lösung aus. Bei der Darstellung dieses Salzes

aus freier Base und sehr verdünnter Salpetersäure entstand eine tiefblaue Lösung, während sich Spuren salpetriger Dämpfe (am Geruch erkennbar) bildeten. Aus der tiefblauen Lösung schieden sich die oben erwähnten Täfelchen aus.

Das Bromhydrat, $C_6H_3BrOHNH_2HBr$, krystallisirt von allen Salzen, welche bis jetzt dargestellt wurden, am leichtesten; es bildet sehr schöne, stark glänzende, flache Säulen.

Das o-Brom-acet-p-amidophenol, $C_6H_3Br \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O}' \end{matrix}$ entsteht leicht beim Uebergiessen der festen Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetanhydrid. Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, und erhält man es so in Form schöner, glänzender, dicker Nadeln, welche bei 157° (uncorr.) schmelzen. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht in Alkohol, Benzol oder Eisessig. In Alkalien löst es sich leicht auf.

Die Analyse ergab:

0,21267 Grm. Substanz gaben 0,17222 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_3BrNO_2$.
Brom	34,23 %	34,74 % ^o

Di-o-brom-p-amidophenol, $C_6H_2 \overset{6}{Br} \overset{2}{Br} \overset{4}{NH_2} \overset{1}{OH}$.

Zur Darstellung verfährt man unter Anwendung von Dibrom-p-nitrophenol oder dessen Benzyläther genau so wie für die einfach gebromte Verbindung beschrieben. Seine Reingewinnung gestaltet sich jedoch vermöge des bedeutenden Krystallisationsvermögens seines Zinndoppelsalzes sowie seines Chlorhydrats noch einfacher, als die des Monobromamidophenols. In kaltem Wasser ist es selbst sehr schwer löslich, lässt sich jedoch aus heissem Wasser schön umkrystallisiren. Man erhält es dann in Form stark glänzender, etwas bräunlich gefärbter Nadeln. Es schmilzt bei 180° (uncorr.). In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, ebenso in Alkalien und Ammoniak, weniger leicht in Säuren. Es werden hierdurch die Angaben von R. Möhlau¹⁾

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2850.

und C. Böhmer¹⁾ über das Dibrom-p-Amidophenol bestätigt.

Das Chlorhydrat, $C_6H_2Br_2OHNH_2HCl$, wird leicht aus der durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung, wie man sie durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dibrom-p-nitrophenol erhält, in schönen grossen, tafelförmigen, glänzenden Krystallen gewonnen, welche sich in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen lassen. Von viel Wasser scheint es zersetzt zu werden.

Die Analyse ergab:

0,0994 Grm. Substanz gaben 0,04878 Grm. AgCl.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_5Br_2NOHCl$.
Chlor	10,89 %	11,69 %

Das Chlorostannat, $(C_6H_5Br_2NOHCl)_2 + SnCl_2$, wird direct beim oben beschriebenen Reductionsversuch erhalten, es bildet grosse, glänzende, vollkommen farblose, flache Säulen; es löst sich nicht leicht in Wasser.

Die Analyse ergab:

0,0595 Grm. Substanz gaben 0,01005 Grm. SnO_2 u. 0,0441 Grm. AgCl.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{12}H_{10}Br_4N_2O_2SnCl_4$.
Zinn	12,94 %	14,82 %
Chlor	18,18 %	17,88 %

Das Bromhydrat, $C_6H_2Br_2OHNH_2HBr$, ist dem Chlorhydrat sehr ähnlich, besitzt jedoch ein noch bedeutenderes Krystallisationsvermögen.

Di-o-Brom-acet-p-Amidophenol, $C_6H_2Br_2 \begin{matrix} < OH \\ NHC_2H_5O \end{matrix}$ wird durch Einwirkung von Acetanhydrid auf das Dibrom-p-amidophenol erhalten. Es krystallisirt aus stark verdünntem Weingeist in kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 173° bis 174° schmelzen. In kaltem Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkalien.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab:

I.	0,4563 Grm. Substanz gaben	0,5326 Grm. AgBr.
II.	0,4481 „ „ „	0,5214 „ „

¹⁾ Dies. Journ. [2] 24, 470.

	Gefunden.		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_4Br_2NO_2 + H_2O$.
Brom	49,64 %	49,50 %	48,92 %

Die Verbindung verliert beim Erhitzen auf 120° etwa 5 Proc. ihres Gewichts, was auf Krystallwassergehalt schliessen lässt.

o-p-Dibrom-o-Amidophenol, $C_6H_2Br_2NH_2OH$.

Durch Reduction des Dibrom-o-nitrophenols oder seines Benzyläthers mit Zinn und Salzsäure dargestellt, bildet es, aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, lange, feine, hellgelbe Nadeln, welche bei 91° — 92° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Von Säuren werden sie langsam, von Alkalien etwas rascher aufgenommen. Seine Salze mit Säuren krystallisiren gut.

Die Analyse ergab:

0,0972 Grm. Substanz gaben 0,13666 Grm. AgBr.

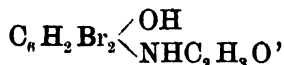
	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_4Br_2NO$.
Brom	59,82 %	59,90 %

Das Chlorhydrat, $C_6H_2Br_2OHNH_2HCl$, bildet schöne, leicht etwas röthlich gefärbte Blättchen oder Täfelchen; es löst sich in Wasser leicht, doch anscheinend unter theilweiser Zersetzung auf.

Das Chlorostannat, $(C_6H_2Br_2NOHCl)_2 + SnCl_2$, krystallisirt in schönen, langen, breiten, farblosen Nadeln und ist nicht schwer löslich in Wasser.

Das Bromhydrat, $C_6H_2Br_2OHNH_2HBr$, bildet feine, etwas röthliche, verfilzte Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

Das o-p-Dibrom-acet-o-Amidophenol,



aus Dibrom-o-amidophenol und Acetanhydrid dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet gelbliche Nadeln. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Benzol, Aether leicht löslich, schmilzt bei 186° und wird von Alkalien leicht aufgenommen. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich.

Die Analyse ergab:

0,3038 Grm. Substanz gaben 0,3678 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_9BrNO_2$.
Brom	51,44 %	51,77 %

Ueber m-Phenetidin;

von

Ph. Wagner.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

Im Nachstehenden ist das m-Phenetidin, $C_8H_9 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ OC_2H_5 & (3) \end{cases}$

und einige seiner Abkömmlinge, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. W. Staedel dargestellt habe, beschrieben. Als Ausgangspunkt für die Gewinnung dieser Körper diente das m-Dinitrobenzol, woraus ich m-Nitroanilin darstellte, welches dann weiter auf m-Nitrophenol verarbeitet wurde.

Behufs Ueberführung des m-Nitroanilins in
m-Nitrophenol

verfuhr ich nach der Vorschrift von Bantlin¹⁾ und löste 20 Grm. des ersteren in so viel Schwefelsäure, dass beim Erkalten ein dicker Krystallbrei entstand; dieser gut gekühlten Salzmasse wurde nach und nach eine ebenfalls kalt gehaltene Lösung von salpetrigsaurem Kali (im Verhältniss 1 Mol. : 1 Mol.) zugesetzt und stetig digerirt. Während des Verlaufs der Reaction stieg die Temperatur nicht über 0°, und als die Lösung völlig klar geworden war, wurde sie zur Zerstörung der gebildeten Diazoverbindung in 3 Liter verdünnte Schwefelsäure (1 : 10), die zum Sieden erhitzt war, eingetragen. Der Kolben, in dem dies geschah, war sehr geräumig, damit bei der anfangs sehr heftigen Stickstoffentwicklung kein Ueberschäumen stattfinden konnte.

Nachdem fast keine Gasblasen mehr aufstiegen, filtrirte ich die gelbe Lösung des Nitrophenols von dem dunkeln

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2100.

Harze, das sich während des Kochens gebildet hatte, ab und schüttelte sie mit Aether aus. Dieser hinterliess beim Abdestilliren ein rothes Oel, das beim Einwerfen eines Krystalls von m Nitrophenol erstarrte. Diese Masse wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; es schieden sich gelbe compacte Krystalle ab. In dieser Weise wurden erhalten aus 183 Grm. Nitroanilin 136 Grm. Nitrophenol in Form jenes rothen Oels und hieraus 104 Grm. in Krystallen.

Es handelt sich jetzt um die Ueberführung des Nitrophenols in

m-Nitrophenoläthyläther.

Ich verfuhr nach Bantlin's Angaben, nahm jedoch statt Jodäthyl Bromäthyl. Drei Tage lang wurde das Kaliumsalz des Nitrophenols, das mittelst einer titrirten Kalilauge dargestellt worden war, mit diesem Reagens im Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden war, gekocht. Doch konnte auch nach Verlauf dieser Zeit keine bemerkenswerthe Einwirkung constatirt werden. Ich hoffte daher, sie im Autoclaven in weit kürzerer Zeit herbeiführen zu können, und war in der That nach zehn Stunden bei einer Temperatur von 106° die Reaction vollkommen zu Ende gegangen. Das überschüssige Bromäthyl destillirte ich jetzt im Wasserbade ab und versetzte den Kolbeninhalt mit Wasser; Bromkalium ging dabei in Lösung, während der gebildete Aether in dunkeln Tropfen die Flüssigkeit durchsetzte; er wurde von Aether aufgenommen, welcher nach dem Abdestilliren ein öliges Product, den Nitrophenoläthyläther, zurückliess. Sein Siedepunkt liegt bei 284° ; im luftverdünnten Raum (100 Mm. Druck) ging er bei 190° über und erstarrte in der Vorlage zu einer hellgelben Krystallmasse. Ich erhielt aus 30 Grm. m-Nitrophenol 29 Grm. m-Nitrophenoläthyläther, entsprechend 83 Proc. der berechneten Ausbeute.

Die Ueberführung dieses Aethers in

m-Amidophenoläthyläther oder m-Phenetidin

ist bis jetzt noch nicht beschrieben. Ueber die Wahl des Reductionsmittels konnte kein Zweifel sein, da anzunehmen,

dass Zinn und Salzsäure, wie in analogen Fällen so auch hier, einen Ersatz der Sauerstoffatome der Nitrogruppe durch Wasserstoff herbeiführen würde.

Um einigermassen einen Anhaltspunkt über die nöthigen Mengen Zinn und Salzsäure zu haben, nahm ich das Doppelte der berechneten Menge dieser Materialien, brachte sie in einen geräumigen Kolben und trug nach und nach den Nitrophenoläther (29 Grm.) ein. Als gelbes Oel schwamm er oben auf der Flüssigkeit, und wurde sein Verschwinden durch fleissiges Umschütteln beschleunigt. Im Verlaufe der Reaction nahm die anfangs heftige Gasentwicklung stetig ab, so dass sie gegen Ende derselben fast vollständig verschwunden war; dem entsprechend war auch die Einwirkung eine trägere. Es wurde bei dieser Reaction eine bedeutende Wärmemenge frei; der Inhalt des Kolbens, der eine röthliche Färbung angenommen hatte, wurde in eine Schale ausgegossen, deren Wände nach dem Erkalten mit hellen, glänzenden Blättchen bedeckt waren. Eine Untersuchung derselben ergab, dass sie zinnhaltig waren; ich hatte es also mit dem Zinndoppelsalz der neuen Base zu thun. Die Krystalle wurden, von der Mutterlauge getrennt, in heissem Wasser gelöst und schieden sich daraus beim Erkalten der gesättigten Lösung Krystalle von demselben Gefüge wie aus der Reductionsflüssigkeit ab. Die erhaltenen Mutterlaugen wurden stark verdünnt und zum Ausfällen des gelösten Zinns Schwefelwasserstoff eingeleitet; das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz wurde in Lösung gebracht und getrennt davon in gleicher Weise behandelt. Als die klare, über dem Schwefelzinn stehende Flüssigkeit keine Fällung mit Schwefelwasserstoff mehr gab, wurde sie filtrirt und eingedampft. Nachdem die ursprüngliche Lösung ungefähr auf ihr halbes Volumen reducirt war, wurde sie der Ruhe überlassen. Es schieden sich lange seidenglänzende Nadeln aus. Dieses Salz stammte aus der reinen Zinnverbindung. Die Mutterlauge desselben verarbeitete ich in Gemeinschaft mit den Waschwässern vom Schwefelzinn und derjenigen Lösung des salzsauren Salzes, die dem unreinen, nicht krystallisirten Zinnsalz entstammte. Das Salz, welches daraus erhalten

wurde, war dunkel gefärbt, jedoch waren die Krystallnadeln compacter.

Die Ausbeute war anscheinend eine sehr gute; dieselbe durch Zahlen wiederzugeben, ist nicht möglich, da die letzten Mutterlaugen direct auf die Basen verarbeitet wurden. Dies geschah in folgender Weise:

Die Lösung des salzsauren Salzes brachte ich in einen Scheidetrichter und goss unter Umschütteln so lange concentrirte Natronlauge zu, bis keine milchige Trübung mehr entstand; nach kurzer Zeit sammelten sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltropfen an, während jene allmählich klar wurde. Ich schüttelte jetzt mit Benzol aus, filtrirte diese Lösung und erhielt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels die Base als gelbliche klare Flüssigkeit. Im luftverdünnten Raume (bei 100 Mm. Druck) ging sie unzersetzt bei 180° — 205° über. An der Luft färbt sie sich rasch dunkel. Ich zog es vor, die Acetverbindung, welche leicht rein erhalten werden konnte, an Stelle der an der Luft unbeständigen Base zu analysiren, und werden die Resultate bei der Beschreibung jener Verbindung mitgetheilt werden.

Die Salze des m-Phenetidins.

Zinndoppelsalz $(C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 HCl \end{matrix}) + SnCl_2$. Dieses

Salz habe ich im Wesentlichen schon bei der Reduction des Nitrophenoläthers beschrieben. Es bildet helle, glänzende Blättchen, die sich in Wasser erst auf Zusatz einer Säure klar lösen und beim Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust erleiden.

Die Analyse ergab:

0,517 Grm. Substanz lieferten 0,216 Grm. SnO_2 .

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_4NO_2SnCl_2$.
Zinn	32,86 %	32,95 %

Salzsaures m-Phenetidin. Die Darstellung und Reingewinnung dieses Salzes wurde ebenfalls schon oben abgehandelt. Seine seideglänzenden hellgrauen Nadeln und

dunkle compactere Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Alkohol; in Aether sind sie ganz unlöslich.

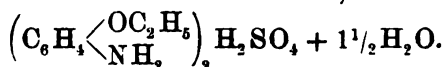
Die Analyse ergab:

0,212 Grm. Substanz brauchen 12,21 Ccm. $\frac{1}{10}$ Norm.-Ag-Lösung.

	Gefunden.	Berechnet für C_8H_9NOCl .
Chlor	20,45 %	20,47 %

Bromwasserstoffsäures m-Phenetidin. Dieser durch Umsetzung von salzsaurem Salz mit Bromwasserstoffsäure dargestellte Körper wurde nicht in reinen Krystallen erhalten; er schied sich aus der Lösung in warzenförmigen grauen Gebilden ab.

Schwefelsäures m-Phenetidin,



In einem kleinen Becherglase wurde die freie Base mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Jeder einfallende Tropfen brachte einen Theil derselben zum Erstarren. Als dies nicht mehr stattfand, trennte ich den Krystallbrei auf einem Filter von der anhaftenden Schwefelsäure und löste ihn alsdann in wenig heissem Wasser auf. Bei längerem Stehen schieden sich aus der concentrirten Lösung breite Nadeln von gelblicher Farbe ab. Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und verwittert an der Luft, wobei es eine schmutzig rothe Farbe annimmt. Diese Erscheinung liess vermuthen, dass es Krystallwasser einschliesse, was die directe Feuchtigkeitsbestimmung bestätigte.

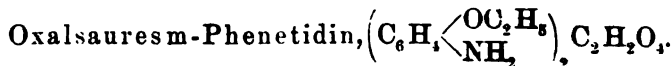
Die Analyse ergab:

I. 0,4955 Grm. Substanz verloren bei 60° 0,0345 Grm. an Gewicht.

II. 0,21555 Grm. Substanz lieferten 0,1276 Grm. $BaSO_4$.

III. 0,2240 „ „ „ 0,131 „ „

	Gefunden.			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_8H_9NO)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.
H_2O	6,96 %	—	—	7,12 %
SO_3	—	20,23 %	20,08 %	20,05 %



Eine abgewogene Menge der Base brachte ich mit einer

wässrigen Lösung von Oxalsäure (2 Mol. Phenetidin — 1 Mol. Oxals.) zusammen, und auch hierbei bildete sich ein dicker Krystallbrei, der auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, mit heissem alsdann in Lösung gebracht wurde, welche beim Stehen braune Blättchen absetzte. Die Mutterlauge davon lieferte warzenförmige gelbe Gebilde, aus deren wiederholter Auflösung auch keine schönen Krystalle mehr zu erhalten waren.

Acet-m-phenetidin, $C_8H_9 \begin{matrix} \left\langle NH.C_2H_5O. \\ OC_2H_5 \end{matrix}$. In Anbe-

tracht des flüssigen Zustandes der Base kam es darauf an, sie in eine feste, leicht zu analysirende Verbindung zu überführen. Die Erfahrung, dass fast alle Acetverbindungen flüssiger Basen schön krystallisirende Körper sind, liess die Darstellung einer solchen aus m-Phenetidin und Acetanhydrid rathsam erscheinen. Zwei Tropfen dieser Stoffe auf einem Uhrglas vereinigt liessen erkennen, dass in der That eine Einwirkung stattgefunden habe; denn mit der Lupe waren alsbald Krystallblättchen wahrnehmbar.

Daraufhin setzte ich aus 10 Grm. salzsaurem Phenetidin in der früher beschriebenen Weise die Base in Freiheit und liess Acetanhydrid darauf einwirken (1 Mol. — 2 Mol. Base). Nach gelindem Erwärmen goss ich das Produkt in eine Schale, in der sie zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde auf einem Filter von der anhaftenden Mutterlauge getrennt, mit Wasser ausgewaschen und alsdann in heissem Wasser gelöst. In glänzenden weissen Blättchen mit einem Stich ins Röthliche fiel die Acetverbindung daraus aus. Diese hatten denselben Schmelzpunkt $96,7^{\circ}$ (uncorr.) wie die aus der Reactionsmasse erhaltenen Krystalle, was auf die Reinheit des Präparates schliessen liess.

Die Acetverbindung ist in Wasser sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab:

I. 0,1741 Grm. Substanz gaben 0,424 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. H_2O .

II. 0,238 Grm. Substanz gaben 17 Ccm. N bei 15° und 752 Mm. Bar.

	Gefunden.		Berechnet
	I.	II.	für $C_{12}H_{13}NO_2$.
C	66,46 %	—	67,04 %
H	7,33 „	—	7,26 „
N	—	8,27 %	7,82 „

Aus der Uebereinstimmung dieser Zahlen folgt, dass die Acetverbindung des Phenetidins die Formel $C_{12}H_{13}NO_2$ hat, die Base selber jedoch die Formel $C_9H_{11}NO$. Die Bestimmung des Säuregehaltes der Salze des m-Phenetidins trägt weiter zur Begründung dieser Formel bei.

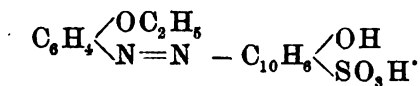
Ich wende mich jetzt zu einer Anzahl Verbindungen, die das m-Phenetidin in Folge seines Charakters als Base aller Wahrscheinlichkeit nach geben musste, so die Umwandlung in eine tertiäre Base durch Ersatz der Wasserstoffatome des Amids durch $2 CH_3$; weiter liess sich annehmen, dass eine solche Verbindung die Klassenreaction tertiärer Amine im Verhalten gegen salpetrige Säure zeige; sodann war die Bildung einer Diazoverbindung aus der primären Base zu erwarten. In der That rechtfertigte der Versuch in allen Fällen meine Voraussetzungen.

m-Diazophenetidin und m-Phenetidin-azo- β -Naphtolsulfosäure.

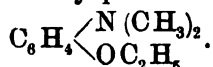
In die kalte Lösung des salzsauren m-Phenetidins wurde nach und nach unter steter Eiskühlung ein kleiner Ueberschuss der berechneten Menge salpetrigsauren Natrons eingetragen; die Flüssigkeit nahm eine gelbrothe Farbe an. Doch schon nach kurzem Stehen, als die Temperatur einige Grade über 0 gestiegen war, ballte sich die gebildete Diazoverbindung zu braunen Klumpen zusammen, welche eine harzige Beschaffenheit hatten. Obwohl nicht zu erwarten war, dass unter diesen Umständen eine gute Ausbente an Farbstoff zu erhalten sei, wurde trotzdem ein Brei von β -Naphtolsulfosäure, wie er erhalten wird, wenn man das Natronsalz dieser Säure mit der berechneten Menge Salzsäure behandelt im Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol. in die

Reactionsmasse des Diazophenetidins eingegossen und einige Zeit digerirt. Die harzigen Bestandtheile wurden abfiltrirt, und aus der Lösung der Farbstoff ausgesalzen; doch trat nur eine äusserst geringe Fällung ein.

Ein zweiter Versuch hatte besseren Erfolg. Ein eben solcher Brei von β -Naphtholsulfosäure, wie ich ihn oben bereitet hatte, wurde mit einer Lösung von salzsaurem m-Phenetidin (1 Mol. : 1 Mol.) vermischt, und in diese gekühlte Masse salpetrigsaures Natron (1 Mol.), das ebenfalls durch Eisstücke kalt gehalten, in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem der Process der Diazotirung zu Ende gegangen, liess ich einige Zeit an einem warmen Orte stehen. Auf Zusatz von Kochsalz schied sich der Farbstoff in Form eines rothen Niederschlags ab. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit heissem alsdann auf dem Filter selber gelöst. Diese Lösung setzte beim Erkalten den Farbstoff als rothes Pulver ab. Dieses wurde von der Mutterlauge getrennt und letztere mit Kochsalz ausgesalzen; dieser Antheil des Farbstoffs war merklich dunkler als derjenige, welcher sich aus der wässrigen Lösung abgeschieden hatte. Ueber seine Constitution giebt uns seine Bildung aus Diazophenetidin und β -Naphtholsulfosäure Aufschluss; danach ist seine Formel:



Dimethylphenetidin.



Zehn Gramm des salzsauren m-Phenetidins löste ich in einem Kölbchen in Methylalkohol auf und gab die berechnete Menge Jodmethyl (1 Mol. Salz — 2 Mol.) hinzu. Ein dreifach durchbohrter Stopfen hatte eine Oeffnung für einen kleinen Scheidetrichter; die zweite war für das Ansatzrohr des Rückflusskühlers bestimmt, und durch die dritte ragte eine Glasröhre, welche mit einem Wasserstoffentwickler in Verbindung stand. Der Kolben befand sich im Wasserbad. Die Reaction wurde damit eingeleitet, dass ich aus dem

Scheidetrichter langsam Kalilauge in das für die Reaction bestimmte Gemenge eintropfen liess; ich schüttelte dabei fleissig um, während gelinde erwärmt wurde. Das Methyljodid wirkte anscheinend leicht auf die freie Base ein, denn die Trübung, welche durch ihr Freiwerden verursacht wurde, war stets rasch verschwunden. Nachdem keine Einwirkung mehr wahrzunehmen war, destillirte ich den Methylalkohol nebst Jodmethyl aus der Reactionsmasse ab und unterwarf dieselbe alsdann der Destillation mit Wasserdampf, da die neue Dimethylbase allen Analogien nach mit solchem flüchtig sein musste. In der That sammelten sich auf dem Condensationswasser hellgelbe, durchsichtige Oeltropfen an. Diese wurden nach vorhergehendem Aussalzen von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und alsdann in einem kleinen Kölbchen destillirt. Die Base siedet bei 247° (uncorr.).

Die Reactionsmasse, aus welcher das Dimethyl-m-phenetidid abgetrieben war, schied beim Erkalten gelbe, säulenförmige Krystalle ab; es war sofort ersichtlich, dass dies nicht das bei der Reaction gebildete Jodkalium sein konnte, und die Vermuthung lag nahe, dass ich es mit dem Jodid der Amoniumbase des Phenetidins zu thun habe. Das feste Salz trennte ich von der Mutterlauge und krystallisirte es in Wasser um. Es wurde daraus in Krystallen von demselben Habitus, wie oben beschrieben, erhalten.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

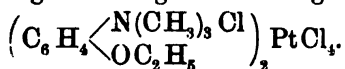
0,167 Grm. Substanz brauchen 5,30 Ccm. $\frac{1}{10}$ Norm.-Silberlösung.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{11}H_{16}NOJ$.
Jod	40,30 %	41,53 %

Der Versuch, die Substanz durch Umkrystallisiren reiner zu erhalten, konnte aus Mangel an Material nicht unternommen werden. Jedenfalls lag es an der Unreinheit der Substanz, wenn das analytische Ergebniss nicht mit der Berechnung genau übereinstimmt. Die Richtigkeit der aufgestellten Formel liegt wohl ausser allem Zweifel.

Platindoppelsalz des Chlorids der Amoniumbase. Dieses Salz lässt sich durch directe Einwirkung von Platinchlorid auf das Chlorid erhalten. Zur Ueberführung

des Jodids in das Chlorid wurde eine wässrige Lösung des Jodids von bekanntem Gehalt mit der berechneten Menge Chlorsilber versetzt und bei gelinder Wärme digerirt. Nach einigem Stehen filtrirte ich vom Jodsilber ab und versetzte die verdünnte Lösung des Chlorids mit einem Ueberschuss von Platinchlorid. Das Doppelsalz fiel in hellgelben Flocken aus, welche getrocknet zu einem hellgelben Pulver zerfielen. Wegen zufälligen Verlustes konnte der Plattingehalt dieses Salzes nicht bestimmt werden. Doch ist dasselbe allen Analogien zufolge nach folgender Formel zusammengesetzt:



Nitrosodimethyl-m-phenetidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO} \end{array} \right.$

Zur Darstellung des salzsauren Salzes dieser Base verfuhr ich nach einer Vorschrift, welche C. Schraube zur Gewinnung des Nitrosodimethylanilins angiebt. Dem entsprechend stellte ich aus 10 Grm. Dimethylphenetidin und 20 Grm. concentrirter Salzsäure das Salz dieser Base her und löste die entstandene Krystallmasse in 120 Grm. eines Gemenges von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salzsäure (conc.). In diese mit Eis gekühlte Lösung wurden unter ständigem Umschütteln 14 Grm. ebenfalls kalt gehaltenen Amylnitrits in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaction nahm ich in einem Kolben vor, der in einem mit Wasser und Eisstücken gefüllten Behälter stand. Nachdem alles Amylnitrit verbraucht war und die Krystallnadeln des salzsauren Dimethyl-m-phenetidins, welche sich in der Kälte wieder abgeschieden hatten, verschwunden waren, hatte die Reaction ihr Ende erreicht. Ich brachte den Kolben jetzt in eine Kältemischung; aus der citronengelben Flüssigkeit schieden sich goldgelbe Krystallblättchen ab; die Ausfällung der Nitrosoverbindung wurde mit Aether vervollständigt, und der rasch von der Mutterlauge getrennte Niederschlag mit solchem ausgewaschen; derselbe trocknete nur langsam an der Luft und verlor dabei

1) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 616.

seine hellgelbe Farbe, welche mehr in braun übergang. Die Mutterlauge gab auch bei längerem Stehen in der Kältemischung keine Ausscheidung mehr. Salzsäures Nitroso-mphenetidin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und kann aus letzterem in durchscheinenden compacten Krystallen erhalten werden.

In das Dimethylphenetidin als eine tertiäre Base kann der Eintritt der Nitrosogruppe nur in den Benzolkern erfolgen. Daraus folgt für das Nitrosodimethylphenetidin die oben angegebene Zusammensetzung.

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Zweite Abhandlung:

Ueber die specifische Wärme und die Schmelzwärme
der Myristinsäure und der Laurinsäure;

von

F. Stohmann und H. Wilsing.

Bei unseren Untersuchungen über die Verbrennungswärmen der höheren Glieder der Fettsäurereihe¹⁾ hatte sich eine constante Differenz des Wärmewerthes von annähernd 156 Cal. pro Molekül sowohl bei den flüssigen Säuren, von der Capronsäure bis zur geschmolzenen Caprinsäure, wie auch bei den festen Säuren, von der Myristinsäure bis zur Stearinsäure, ergeben, dagegen betrug die Differenz für die zwischen der Caprinsäure und der Myristinsäure liegenden Säuren nur 149 Cal. pro Molekül. Um zu constatiren, wie viel diese auffällige Abweichung durch den verschiedenen Aggregatzustand der flüssigen und festen Säuren bedingt sein könne, haben wir Bestimmungen der specifischen Wärme

¹⁾ Dies. Journ [2] 31, 297.

der Laurin- und Myristinsäure in festem und flüssigem Zustande ausgeführt, in der Hoffnung, daraus die Schmelzwärme der beiden Säuren ableiten zu können.

Wenn auch von Person¹⁾ für Bienenwachs und Wallrath und von Kopp²⁾ für Chloräthylenchlorid gezeigt ist, dass diese Körper im festen Zustande je nach der Temperatur, welcher sie ausgesetzt waren, sehr wechselnde Mengen von Wärme aufnehmen, und selbst weit von ihrem Schmelzpunkt entfernt schon Wärme als „Erweichungswärme“ (Kopp) aufspeichern, so glauben wir doch in unseren Bestimmungen uns der wahren specifischen Wärme dieser Substanzen möglichst genähert zu haben, indem wir die Untersuchungen der festen Säuren bei vom Gefrierpunkt möglichst wenig weit entfernten Temperaturintervallen ausführten.

Derartige Beobachtungen, bei denen es sich um die Constaturung von höchst geringen Wärmedifferenzen handelt, sind durch Bunsen's³⁾ Eiscalorimeter mit grosser Sicherheit und relativer Leichtigkeit ausführbar geworden. Das Eiscalorimeter Bunsen's übertrifft alle anderen Calorimeter an Empfindlichkeit bedeutend, da die zu messende Wärme hier unmittelbar auf ein bestimmtes Eisvolum übertragen wird und da die aufs schärfste zu messende, durch das Abschmelzen bewirkte Volumveränderung des Eises das Maass für die in den Apparat eingeführte Wärmemenge ist. Wir benutzten bei unseren Untersuchungen die von Schüller-Wartha⁴⁾ angegebene Modification des Calorimeters, welche es gestattet, die Menge des in jedem Versuch abgeschmolzenen Eises aus dem Gewicht des eingesogenen Quecksilbers zu ermitteln und betrachten als Werth der Wärmeeinheit die sich aus Bunsen's Beobachtungen ableitende Zahl 0,01541 Grm. Quecksilber.

Alle unsere Beobachtungen umfassen drei Perioden. Die erste derselben beginnt mit der Einschaltung des gegogenen Quecksilbergefässes und dauert sehr annähernd eine

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 27, 263.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 116.

³⁾ Pogg. Ann. 141, 1.

⁴⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1011; Wied. Ann. [2] 2, 359.

setzt und die erwärmte Substanz in das Calorimeterrohr eingeführt wird. Mit dem Wechsel des Quecksilbergefäßes beginnt die zweite Periode. Diese umfasst genau zwei Stunden. Darauf erfolgt wieder ein Wechsel des Quecksilbergefäßes und damit der Beginn der dritten Periode, welche wieder annähernd eine Stunde umfasst. Die Dauer der ersten und dritten Periode wird mit einer Secundenuhr festgestellt und die während der so ermittelten Dauer eingesogene Quecksilbermenge auf die Zeit von je 60 Minuten berechnet. Die erste und dritte Periode ergiebt den Werth für das, unter dem Einfluss des von der Quecksilbersäule des Apparates ausgeübten Druckes, erfolgende freiwillige Abschmelzen des Eiscylinders und somit die Correction für die zweite oder die eigentliche Beobachtungsperiode.

Um jede Condensation von Wasserdampf auf den Quecksilbergefässen zu vermeiden, wurden dieselben unmittelbar nach der Wegnahme vom Calorimeter in einen Exsiccator gebracht und mit demselben in das wärmere Local transportirt, in welchem die Wägungen vorgenommen wurden. Hier blieben sie im Exsiccator so lange stehen, bis ihre Temperatur sich mit der des Wagenzimmers ausgeglichen hatte.

Die zu untersuchende Substanz wurde, nebst einem zur Beschwerung dienenden Stück Platin, in einem dünnwandigen Glasröhrchen eingeschmolzen. Ein sehr feiner seidener Faden, welcher um einen an das Glasröhrchen angeschmolzenen Knopf geschlungen war, diente zum Einhängen in den Bunsen'schen Erhitzungs-Apparat. Als Wärmequelle wurde in den einzelnen Versuchsreihen Wasserdampf, Aceton-, Schwefelkohlenstoff- und Aetherdampf und die Wärme der umgebenden Luft benutzt. Die die Substanzen enthaltenden Röhrchen verweilten stets mindestens eine Stunde lang in dem von einem lebhaften Dampfstrom durchzogenen Erhitzungsapparat. Bei den bei Lufttemperatur auszuführenden Beobachtungen wurden die Röhrchen, um sie vor Luftströmungen zu bewahren, in dem leeren Gefäss eines Wassercalorimeters unmittelbar neben einem Thermometer aufgehängt.

Wärme des Glases nicht constant, sondern bei verschiedenen Temperaturen wechselnd ist, so mussten die mit unseren Beobachtungen correspondirenden Werthe, für die spezifische Wärme, des von uns benutzten Glases, besonders ermittelt werden. Dagegen wurde die spezifische Wärme des Platins als constant betrachtet und zu 0,0325 angenommen.

1) Specifiche Wärme des Glases.

Angewandt: 5,8800 Grm. Glas.

4,3145 " Platin = 0,1402 Grm. Wasser

= 0,00216 " Quecksilber.

	Wärmequelle	Bar.	Temp.	Quecksilber eingesogen			
				Per. I	Per. II	Per. III	Periode
				Grm.	Grm.	Grm.	II - (I + III)
		Min.					Grm.
1	Luft	—	12,8°	0,0540	0,0730	0,0920	0,2270
2	"	—	10,7	0,0580	0,0155	0,0585	0,1990
3	Aetherdampf	—	35,3	0,0700	0,0880	0,080	0,6830
4	Schwefelkohlenstoffdampf	—	46,1	0,0680	1,0245	0,0695	0,8920
5			46,2	0,0780	1,0250	0,0600	0,8920
6	Acetondampf	—	55,4	0,0845	1,2505	0,0845	1,0815
7	Wasserdampf	744	99,4	0,0695	2,1320	0,0655	1,9970
8	"	754	99,8	0,0755	2,1510	0,0745	2,0010

	Quecksilberwerth		Wärmewerth Spec. Wärme		Mittel
	des Platins Grm.	des Glases Grm.	des Glases cal.	des Glases	
1	0,0266	0,2004	13,01	0,1799	0,1807
2	0,0231	0,1759	11,41	0,1814	
3	0,0762	0,6068	39,38	0,1897	0,1901
4	0,0996	0,7924	51,42	0,1899	
5	0,0998	0,7922	51,41	0,1898	
6	0,1197	0,9618	62,41	0,1916	0,1977
7	0,2147	1,7828	115,66	0,1979	
8	0,2156	1,7854	115,86	0,1974	

¹⁾ Dies. Journ. [2] 24, 306.

Zur Erläuterung der Tabelle diene Folgendes:

In Versuch 1 betrug die Luftwärme des Beobachtungsraumes, in welchem der mit dem Platingewicht beschwerte Glaskörper stundenlang verweilt und also dessen Wärme angenommen hatte, $12,3^{\circ}$. Mit dieser Temperatur wurde der Glaskörper in das Calorimeterrohr eingesenkt und verweilte in demselben genau zwei Stunden (Periode II). Während dieser Zeit wurden vom Apparat 0,3730 Grm. Quecksilber eingesogen. Dies ist bewirkt durch das Abschmelzen des Eises, verursacht:

a) durch die dem Calorimeter von dem wärmeren Glas zugeführte Wärme;

b) durch den Druck der Quecksilbersäule des Instrumentes auf das darin enthaltene Wasser, wodurch der Schmelzpunkt des Eises etwas unter 0° erniedrigt wird, während die umgebende Wassermasse durch den sie umschliessenden Eis-mantel genau auf 0° erhalten wird. Hierdurch tritt das „freiwillige Abschmelzen“ des Eiscylinders ein, dessen Grösse durch den Quecksilbereinzug in Periode I und III bestimmt wird;

c) durch die dem Calorimeter von dem wärmeren Platin zugeführte Wärme.

Nach dem bekannten Quecksilberwerth des Platingewichts ist derselbe für die in dem Versuch obwaltende Temperatur

$$0,00216 \times 12,3 = 0,0266 \text{ Grm. Quecksilber.}$$

Der Werth b) beträgt in unserem Versuch $0,054 + 0,092 = 0,146$ Grm., und dieses von Gewicht des Quecksilbers in Periode II abgezogen, ergibt für die Wirkung des $12,3^{\circ}$ warmen Glases und Platins 0,2270 Grm. Quecksilber, von dem noch der Quecksilberwerth des Platingewichts mit 0,0266 Grm. abzuziehen ist, um den Quecksilberwerth des Glases zu 0,2004 Grm. zu finden.

Da eine Wärmeeinheit 0,01541 Grm. Quecksilber entspricht, so ist $0,2004 \text{ Grm. Quecksilber} = \frac{0,2004}{0,01541} = 13,01 \text{ cal.}$

und diese Wärmemenge ist von dem Glase beim Erkalten von $12,3^{\circ}$ bis 0° an das Calorimeter abgegeben worden.

Da die spezifische Wärme $s = \frac{w}{m \cdot t}$, worin w die in Calorien ausgedrückte Wärme, m die erwärmte Masse und t die Temperatur, so ist hier:

$$s = \frac{13,01}{5,880 \times 12,3} = 0,1799.$$

Die Zahlen der Tabelle bestätigen die Beobachtungen von Petterson vollkommen: Die spezifische Wärme des Glases ist nicht eine constante Grösse, sondern sie steigt mit der Temperatur. Sie ist für die von uns verwandte Glassorte nach dem Durchschnitt der Beobachtungen:

zwischen 0° und 12°	=	0,1807
„ 0° „ 55°	=	0,1901
„ 0° „ 100°	=	0,1977

Die Temperaturintervalle

0° und $35,3^{\circ}$
0° „ $46,2^{\circ}$
0° „ $55,4^{\circ}$

zeigen so geringe Differenzen, dass in diesen Grenzen eine Constanz vorhanden zu sein scheint.

2) Specifiche Wärme der Myristinsäure.

a. Im festen Zustande.

Die Darstellung der Säure ist früher beschrieben¹⁾. Der Schmelzpunkt liegt bei $53,8^{\circ}$. Zum Nachweis der Reinheit der Säure wurde das Silbersalz dargestellt und analysirt. 1,0673 Grm. myristinsaures Silber lieferte 0,3438 Grm. Silber oder 32,21 Proc., berechnet 32,24 Proc.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 298.

Angewandte Substanz: 3,605 Grm. Myristinsäure
4,3795 „ Glas + 3,9065 Grm. Platin.

	Wärmequelle	Temperatur	Quecksilber eingesogen			
			Per. II	Per. I	Per. III	Periode
			Grm.	Grm.	Grm.	II - (I + III) Grm.
1	Luft	9,8°	0,4965	0,0556	0,0629	0,3780
2	„	10,5	0,5530	0,0629	0,0800	0,4101
3	Aetherdampf	35,2	1,5790	0,1157		1,4633
4	„	34,8	1,5435	0,0895		1,4540
5	„	34,7	1,5510	0,0900		1,4610
6	Schwefelkohlenstoffdampf	46,0	2,1605	0,0895	0,0500	2,0710
7		45,6	2,1560	0,0880	0,0410	2,0770
8	„	45,6	2,1680	0,0410	0,0500	2,0770

	Von d. Substanz eingesogenes Quecksilber cal.	Wärmewerth von Glas und Platin cal.	Wärmewerth der Myristinsäure cal.	Spec. Wärme für die Temperatur des Versuchs	Mittel
1	24,5	9,0	15,5	0,439	0,444
2	26,6	9,6	17,0	0,449	
3	95,0	33,8	61,2	0,482	0,487
4	94,4	33,4	61,0	0,486	
5	94,8	33,3	61,5	0,492	
6	134,4	44,2	90,2	0,544	0,551
7	134,8	43,8	91,0	0,554	
8	134,8	43,8	91,0	0,554	

Im Mittel der Beobachtungen beträgt daher die spezifische Wärme der festen Myristinsäure

zwischen 0° und 10,2° = 0,444

„ 0° „ 34,9° = 0,487

„ 0° „ 45,7° = 0,551

Es findet daher ein ganz erhebliches Ansteigen der scheinbaren spezifischen Wärme statt, je mehr die Beobachtungstemperatur sich dem Schmelzpunkt nähert.

b. Spezifische Wärme der flüssigen Myristinsäure.

Die spezifische Wärme der flüssigen Myristinsäure lässt sich nicht unmittelbar nach der Erkaltungsmethode bestimmen.

weil dabei die Schmelzwärme sich geltend macht. Doch lässt sich das Verfahren anwenden, wenn man zwei Bestimmungen mit einander combinirt, von denen die eine bei einer in der Nähe des Schmelzpunktes, etwas über demselben, liegenden Temperatur, die andere bei einer möglichst weit von dieser entfernten Temperatur ausgeführt wird. Wir bestimmten daher die Wärmecapacität der Myristinsäure zunächst nach dem Erwärmen in Acetondampf und in einer zweiten Versuchsreihe in Wasserdampf.

Substanz, Glas und Platin sind dieselben wie bei den vorigen Versuchen.

	Wärmequelle	Barometer	Temperatur	Quecksilber eingesogen		
				Periode II	Periode I + III	Periode II - (I + III)
				Grm.	Grm.	Grm.
		Mm.				
1	Acetondampf	—	55,6°	4,8920	0,0777	4,8143
2	„	—	55,6	4,9165	0,0954	4,8211
3	„	—	55,5	4,8975	0,0773	4,8202
4	Wasserdampf	758	99,9	6,9515	0,1045	6,8470
5	„	755	99,8	6,9215	0,0848	6,8967
6	„	747	99,5	6,9005	0,0665	6,8340
7	„	747	99,5	6,9105	0,0721	6,8384

	Von d. Substanz eingesogenes Quecksilber cal.	Wärmewerth von Glas und Platin cal.	Wärmewerth der Myristinsäure cal.	Wärmewerth der Myristinsäure für 55,6 resp. 100° cal.	Mittel cal.
1	312,4	53,4	259,0	259,0	259,5
2	312,9	53,4	259,5	259,5	
3	312,8	53,3	259,5	259,9	
4	444,3	99,2	345,1	345,4	345,8
5	443,7	99,1	344,6	345,2	
6	443,5	98,8	344,7	346,2	
7	443,8	98,8	345,0	346,5	

Die 3,605 Grm. Myristinsäure geben daher beim Erkalten von 100° bis 0° 345,8 cal. ab und beim Erkalten von 55,6° bis zu 0° 259,5 cal.

Würde daher die Menge geschmolzener Myristinsäure von 100° bis zu $55,6^{\circ}$ oder um $44,4^{\circ}$ erkalten, so würde sie $345,8 - 259,5 = 86,3$ cal. verlieren und es ist demnach die spezifische Wärme der geschmolzenen Myristinsäure zwischen $55,6$ und 100° :

$$s = \frac{86,3}{3,605 \cdot 44,4} = 0,5392.$$

Hiernach ist die Molekularwärme der geschmolzenen Myristinsäure $= 228 \times 0,5392 = 122,94$ cal.

3) Spezifische Wärme der Laurinsäure.

Zur Darstellung diente die vortreffliche Methode von Krafft¹⁾, welche es gestattet, diese früher so schwer zugängliche Säure in beliebigen Mengen zu erhalten. Nach der Verseifung des Lorbeeröls und Abscheidung des Gemisches der Säuren wurde die Destillation im luftverdünnten Raume unter einem Druck von 100 Mm. Quecksilber vorgenommen. Es wurde dazu eine gewöhnliche Retorte von böhmischem Glase benutzt, welche, um Wärmeausstrahlung thunlichst zu vermeiden, mit einem Streifen Asbestpappe in einem Abstand von etwa 5 Mm. umgeben und oben mit einer Tafel Asbestpappe bedeckt war. Die Destillation wurde fortgesetzt, so lange das Uebergelende noch leicht erstarrte. Das Destillat zeigte meist einen Schmelzpunkt von etwa 35° , war also noch mit leicht schmelzenden oder flüssigen Säuren verunreinigt. Zur Fortschaffung der letzteren wurde die rohe Säure zu dünnen Tafeln ausgegossen, die zwischen Fliesspapier einem möglichst starken Drucke in einer Presse andauernd ausgesetzt wurden. Durch wiederholte Destillation, wobei immer die letzten Antheile zurückgelassen wurden, wurden Säuren von 41° — 43° Schmelzpunkt erhalten, aus denen durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 70 Vol.-Proc. die constant bei 44° schmelzende Laurinsäure abgetrennt wurde.

Die Reinheit der Säure ergibt sich aus der Analyse ihres Silber-salzes: 0,9686 Grm. laurinsaures Silber gaben 0,3398 Grm. Silber oder 35,09 Proc., berechnet 35,18 Proc.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1864.

a. Specifiche Wärme der festen Laurinsäure.

Nach den bei der Myristinsäure gesammelten Erfahrungen schien es überflüssig, die specifiche Wärme der festen Laurinsäure bei höheren Temperaturen zu ermitteln. Wir begnügten uns daher mit einer bei Lufttemperatur ausgeführten Bestimmung, welche folgende Resultate ergab:

Angewandte Substanz: 3,948 Grm. Laurinsäure,
 3,388 „ Glas + 4,221 Grm. Platin.

	Temperatur	Quecksilber eingesogen			
		Periode II	Periode I	Periode III	Periode II - (I + III)
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
1	12,6°	0,6280	0,0735	0,0600	0,4945
2	12,3	0,5840	0,0540	0,0540	0,4760
3	10,8	0,5415	0,0585	0,0600	0,4230

	Von d. Substanz eingesogenes Quecksilber cal.	Wärmewerth von Glas und Platin cal.	Wärmewerth der Laurinsäure cal.	Spec. Wärme für die Temperatur des Versuchs	Mittel
1	32,1	9,4	22,7	0,456	} 0,453
2	30,9	9,2	21,7	0,447	
3	27,5	8,1	19,4	0,455	

Die specifiche Wärme der festen Laurinsäure zwischen 0° und 11,9° ist daher 0,453.

b. Specifiche Wärme der flüssigen Laurinsäure.

Zur Bestimmung der specifischen Wärme der flüssigen Säure wurde in einer Versuchsreihe die beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoffdampf, und in einer zweiten Versuchsreihe die beim Erhitzen in Wasserdampf aufgenommene Menge von Wärme ermittelt.

	Wärmequelle	Bar.	Temp.	Quecksilber eingesogen			
				Per. II	Per. I	Per. III	Periode II-(I+III)
				Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
1	Schwefelkohlenstoffdampf	—	46,2°	4,5965	0,0600	0,0655	4,4710
2		—	46,1	4,4940	0,0635	0,0630	4,4675
3		—	46,0	4,6110	0,0675	0,0780	4,4655
4	Wasserdampf	743	99,4	6,9990	0,0655	0,0885	6,8450
5	"	740	99,3	7,0280	0,0885	0,0930	6,8465
6	"	742	99,3	7,0290	0,0930	0,0890	6,8470

	Von d. Substanz eingesogenes Quecksilber cal.	Wärmewerth von Glas und Platin cal.	Wärmewerth der Laurinsäure cal.	Wärmewerth der Laurinsäure für 46 resp. 99,5° cal.	Mittel cal.
1	290,1	36,1	254,0	253,6	253,7
2	289,9	36,0	253,9	253,7	
3	289,8	35,9	253,9	253,9	
4	444,2	80,2	364,0	363,8	364,1
5	444,3	80,1	364,2	364,2	
6	444,3	80,1	364,2	364,2	

Die 3,948 Grm. Laurinsäure gaben daher beim Erkalten von 99,3° bis 0° 364,1 cal. ab und beim Erkalten von 46° bis 0° 253,7 cal.

Würde daher diese Menge geschmolzener Laurinsäure von 99,3° bis 46°, oder um 53,3° erkalten, so würde sie 364,1 — 253,7 = 110,4 cal. verlieren, und es ist demnach die specifische Wärme der geschmolzenen Laurinsäure zwischen 46,0° und 99,3°:

$$s = \frac{110,4}{3,9480 \times 53,3} = 0,5246.$$

Hiernach ist die Molekularwärme der flüssigen Laurinsäure = 0,5246 × 200 = 104,92 cal.

Ableitung der Schmelzwärme.

Die beim Erkalten der über den Schmelzpunkt erhitzten Körper bis zum Nullpunkt abgegebene Menge von Wärme ist die Summe von drei Grössen:

a. der Menge von Wärme, welche erforderlich ist, um den Körper vom Nullpunkt bis zur Temperatur seines Schmelzpunktes zu erwärmen, oder das Produkt seiner Masse, seiner specifischen Wärme im starren Zustande, und der Temperaturdifferenz vom Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt;

b. der Schmelzwärme, welche zugeführt werden muss, um den starren Körper in den flüssigen Aggregatzustand überzuführen;

c. der Menge von Wärme, welche erforderlich ist, um den Körper von seinem Schmelzpunkte bis zur Endtemperatur zu erwärmen, oder das Produkt seiner Masse, seiner specifischen Wärme im flüssigen Zustande und der Temperaturdifferenz vom Schmelzpunkt bis zur Endtemperatur.

Da aus Vorhergehendem alle diese Grössen, mit Ausnahme der Schmelzwärme, bekannt sind, so lässt sich die Schmelzwärme berechnen, wobei allerdings die Voraussetzung gemacht werden muss, dass die, für das zwischen 0° und der Luftwärme liegende Temperaturintervall gefundene, specifische Wärme der wahren specifischen Wärme der festen Säuren entsprechend sei. Sollte dies auch nicht völlig zutreffen, so kann für unsere Zwecke ein Fehler daraus nicht hervorgehen, weil die Säuren bei der Bestimmung der Verbrennungswärme sich in demselben, oder doch in einem sehr ähnlichen Zustande befanden, wie bei der Bestimmung der specifischen Wärme.

a. Schmelzwärme der Laurinsäure.

Die hier in Betracht kommenden Werthe sind:

Schmelzpunkt 44,0°,

specifische Wärme der festen Säure 0,453,

„ „ „ flüssigen Säure 0,5246,

Wärmeabgabe d. flüssigen Säure v. 99,3 bis 0° = 364,1 cal.,

„ „ „ „ 46,0 „ 0° = 253,7 „

Demnach ist:

$$3,9480 \times (55,8 \times 0,5246 + 44,0 \times 0,453) + W = 364,1$$

$$3,9480 \times (2,0 \times 0,5246 + 44,0 \times 0,453) + W = 253,7$$

und daraus $W = 171,1$ cal., oder die Schmelzwärme S :

$$S = \frac{171,1}{3,9480} = 43,34 \text{ cal. pro Gramm}$$

oder 8668 cal. pro Gramm-Molekül.

b. Schmelzwärme der Myristinsäure.

Schmelzpunkt 53,8°,
 spezifische Wärme der festen Säure 0,444,
 " " " flüssigen Säure 0,5392,
 Wärmeabgabe d. flüssigen Säure von 100° bis 0° 345,8 cal.,
 " " " " " 55,6 " 0° 259,5 "

Demnach ist:

$$3,605 \times (53,8 \times 0,444 + 46,2 \times 0,5392) + W = 345,8$$

$$3,605 \times (53,8 \times 0,444 + 1,8 \times 0,5392) + W = 259,5$$

und daraus $W = 169,8$ cal. und

$$S = \frac{169,8}{3,605} = 47,10 \text{ cal. pro Gramm}$$

oder 10 739 cal. pro Gramm-Molekül.

Alle unsere Angaben beziehen sich auf die Bunsen'sche Calorie, deren Quecksilberwerth 15,41 Mgrm. ist. Nach den Untersuchungen von C. von Than¹⁾ beträgt die Menge von Quecksilber, welche vom Eiscalorimeter eingesogen wird, wenn man in dieses jene Wärmemenge einführt, welche von 1 Grm. Wasser von 15° bei der Abkühlung um 1° abgegeben wird, 15,2875 Mgrm. Um daher die mittelst der Bunsen'schen Calorien ermittelten Werthe mit gewöhnlichen Calorien vergleichen zu können, sind erstere mit $\frac{15,41}{15,2875}$ oder mit 1,008 zu multipliciren. Wir stellen die hiernach berechneten Werthe zusammen.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2 = 200$.

	Nach Bunsen's Calorien.	Nach gewöhn- lichen Calorien.
Spec. Wärme der festen Säure	0,453	0,457
" " " flüssigen Säure	0,5246	0,5288
Molekularwärme " "	104,92	105,76
Schmelzwärme pro Gramm cal. . . .	43,34	43,69
" " Gramm-Molekül cal. . . .	8668	8738

¹⁾ Wied. Ann. 14, 400.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2 = 228$.

	Nach Bunsen's Calorien.	Nach gewöhn- lichen Calorien.
Spec. Wärme der festen Säure . . .	0,444	0,448
„ „ „ flüssigen Säure . . .	0,5892	0,5485
Molekularwärme der flüssigen Säure .	122,94	123,92
Schmelzwärme pro Gramm cal. . . .	47,10	47,48
„ „ Gramm-Molek. cal. 10 739		10 825

Wärmeverlust pro Gramm: Laurinsäure.

Beim Erkalten von 99,3° bis 0°	92,96
„ „ „ 46° „ 0°	64,77
„ „ „ 12° „ 0°	5,48

Myristinsäure.

Beim Erkalten von 100° bis 0°	96,69
„ „ „ 55,6° „ 0°	72,56
„ „ „ 45,7° „ 0°	25,38
„ „ „ 34,9° „ 0°	17,14
„ „ „ 10,2° „ 0°	4,57

Dritte Abhandlung:

Ueber die Verbrennungswärme der Laurinsäure und der Myristinsäure;

von

F. Stohmann und P. Rodatz.

In unseren früheren Untersuchungen über die Verbrennungswärme der fetten Säuren¹⁾ fehlte uns die Laurinsäure, oder das erste Glied der eigentlich festen Säuren. Da wir jetzt über chemisch reines Material verfügen, so konnte diese Lücke ausgefüllt werden. Zugleich erschien es uns erwünscht, die Bestimmungen der Myristinsäure, welche bereits vor mehreren Jahren ausgeführt waren, und da die Beobachtungen unter einander nicht den Grad von Uebereinstimmung zeigten, welchen wir gegenwärtig zu erreichen gewohnt sind, mit neuem Material zu wiederholen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 81, 297.

a. Verbrennungswärme der Laurinsäure.

	Chlorkalium im Calori- meterwasser Grm.	Wärmewerth		
		im Ganzen cal.	d. Laurin- säure cal.	pro Grm. Laurin- säure cal.
0,539 Grm. Laurinsäure + 0,120 Grm. kryst. Milchz.	8,02	5152	4713	8744
0,5389 Grm. Laurinsäure + 0,120 Grm. kryst. Milchz.	8,01	5147	4708	8737
0,5368 Grm. Laurinsäure + 0,120 Grm. kryst. Milchz.	8,00	5128	4689	8743
0,5348 Grm. Laurinsäure + 0,120 Grm. kryst. Milchz.	7,98	5107	4668	8729

Im Mittel pro Gramm 8 738 cal.

pro Gramm Molekül 1 747 600 „

Nach den Ermittlungen der vorigen Abhandlung wird demnach der Wärmewerth der flüssig gedachten Laurinsäure:

	Gramm-Molekül	Gramm
Laurinsäure fest . . .	1 747 600 cal.	8738 cal.
Schmelzwärme . . .	8 738 „	44 „
Laurinsäure flüssig . .	1 756 338 „	8782 „

b. Verbrennungswärme der Myristinsäure.

	Chlorkalium im Calori- meterwasser Grm.	Wärmewerth		
		im Ganzen cal.	der Myristin- säure cal.	pro Grm. Myristin- säure cal.
0,5370 Grm. Myristinsäure + 0,150 Grm. kryst. Milchz.	7,98	5386	4837	9008
0,5388 Grm. Myristinsäure + 0,150 Grm. kryst. Milchz.	8,00	5406	4857	9015
0,5388 Grm. Myristinsäure + 0,150 Grm. kryst. Milchz.	7,98	5395	4846	9002

Im Mittel pro Gramm 9 008 cal.

pro Gramm Molekül 2 053 824 „

Unsere früheren Bestimmungen haben im Mittel 9004 cal. pro Gramm ergeben und finden daher vollste Bestätigung.

Der Wärmewerth der flüssig gedachten Myristinsäure wird hiernach:

	Gramm Molekül	Gramm
Myristinsäure fest . . .	2 053 824 cal.	9008 cal.
Schmelzwärme	10 825 „	47 „
Myristinsäure flüssig , .	2 064 649 „	9055 „

Vergleicht man bei den festen Säuren den Wärmewerth des ersten und des letzten Gliedes der von uns untersuchten Reihe, den der Laurinsäure und den der Stearinsäure, miteinander, so ergibt sich folgende Zahl:

Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	2 677 836 cal.
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	1 747 600 „
Differenz für 6 CH_2		930 236 „
Oder für CH_2		155 039 „

Als Differenz für CH_2 haben wir früher aus den Werthen der Stearinsäure und Myristinsäure den Werth 156 231 cal. abgeleitet, mithin eine sehr geringe Abweichung.

Benutzen wir die Zahl 155 039 cal., um damit von der Laurinsäure aufwärts steigend den Werth für die einzelnen Glieder zu berechnen und die berechneten Zahlen mit den gefundenen zu vergleichen:

Feste Säuren.

	Gramm-Molekül		Gramm	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
	cal.	cal.	cal.	cal.
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$	1 747 600	1 747 600	8738	8738
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$	2 057 678	2 053 824	9025	9008
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$	2 367 756	2 361 856	9249	9226
Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$	2 677 834	2 677 834	9429	9429

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen ist daher durchaus befriedigend. Die grösste Abweichung findet sich bei der Palmitinsäure und beträgt hier 23 cal. pro Gramm, es verhält sich der gefundene zu dem berechneten Werth wie 100 : 100,2.

Unsere früheren Untersuchungen, bei denen wir den Werth der Caprinsäure mit dem von Louguinine gefundenen Werth der Capronsäure verglichen, haben uns gezeigt, dass unter den flüssigen Säuren ganz analoge Beziehungen obwalten wie unter den festen. Es liegt daher nahe, zu vergleichen, wie sich der Wärmewerth der flüssigen Säuren verhält, wenn man, von der Capronsäure ausgehend, den für die festen Säuren für CH_2 gefundenen Werth in die Rechnung einführt.

Flüssige Säuren.

		Gramm-Molekül		Gramm	
		berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
		cal.	cal.	cal.	cal.
Capronsäure,	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	830 212	830 212	7157	7157
Caprinsäure,	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	1 450 368	1 455 686	8482	8463
Laurinsäure,	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	1 760 446	1 756 338	8802	8782
Myristinsäure,	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	2 070 524	2 064 649	9081	9055

Setzt man die gefundenen Werthe = 100, so werden die berechneten

bei der Caprinsäure . . .	99,6
„ „ Laurinsäure . . .	100,2
„ „ Myristinsäure . . .	100,3.

Eine genauere Uebereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werthen ist nicht zu erwarten, und es folgt hieraus, dass in der Reihe der homologen Säuren, von der Capronsäure bis zur Stearinsäure, wenn dieselben gleichen Aggregatzustand haben, ein gleichmässiges Ansteigen des Wärmewerthes um je 155 Cal. für jedes einzelne Glied stattfindet.

Da die Zusammensetzung der Laurinsäure sich von der der Capronsäure um 6 CH_2 unterscheidet, und da die Myristinsäure 8 CH_2 mehr enthält als die Capronsäure, so multiplicirt sich bei ersterer jeder Fehler der Interpolationszahl um das sechsfache, bei letzterer aber um das achtfache. Dieser Fehler müsste sich, wenn er einigermaßen erheblich wäre, in sehr starkem Maasse geltend machen, wenn

man die Verbrennungswärme derselben Säure, so wie sie für die feste Säure durch den Versuch gefunden und so wie sie für den flüssigen Zustand durch Interpolation berechnet ist, mit einander vergleicht. Und da die Differenz der Verbrennungswärme der flüssigen und festen Säure deren Schmelzwärme repräsentirt, so muss das Endresultat der Vergleichung um ein Beträchtliches von der beobachteten Schmelzwärme abweichen, wenn die Interpolationszahl falsch gewählt war.

Demnach ergibt sich Folgendes:

Laurinsäure, flüssig, berechnet . .	8802 cal. pro Gramm
„ fest, gefunden . . .	8738 „ „ „
Differenz . .	64 cal. pro Gramm
Schmelzwärme	44 „ „ „
Myristinsäure, flüssig, berechnet . .	9081 cal. pro Gramm
„ fest, gefunden . . .	9008 „ „ „
Differenz . .	73 cal. pro Gramm
Schmelzwärme	47 „ „ „

Es handelt sich hier nicht um eine Controlle der Zahl für die Schmelzwärme, sondern um eine solche für den Werth der Interpolationszahl. Aus diesen Zahlen ergibt sich aber, dass der durch die Interpolation begangene Fehler den Werth von 20 cal. bei der Laurinsäure und von 26 cal. bei der Myristinsäure nicht übersteigt, mithin verschwindend klein ist.

Leipzig, im Juni 1885.

Ueber Fulminursäure, I;

von

Alex. Ehrenberg.

Bei der grossen Beständigkeit der Fulminursäure und deren Salze einerseits und der Leichtigkeit andererseits, mit welcher sie durch Einwirkung der wenig eingreifenden Agentien auf Knallquecksilber entsteht, liess sich annehmen, dass der

Ergründung ihrer rationellen Zusammensetzung weniger Schwierigkeiten im Wege stehen würden, als der der Knallsäure, und dass sich von ihr aus vielleicht ein Schluss auf die Constitution letzterer würde ziehen lassen. Ich habe deshalb im Anschluss an meine früheren Versuche über die Fulminate auch die Fulminursäure in den Bereich der Untersuchung gezogen. Obgleich die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, will ich doch das bis jetzt Ermittelte zur Kenntniss bringen, da die von mir bisher erhaltenen Ergebnisse mit denen von Divers und Kawakita im vorletzten Hefte der Berliner Berichte¹⁾ gemachten Angaben im Widerspruch stehen.

Vorerst aber noch einige Worte über die Bildung der Fulminursäure selbst.

Fulminursäure Salze werden erhalten durch Kochen von Knallquecksilber mit Haloidalkalien²⁾ oder Rhodanalkalien.³⁾ Ferner habe ich deren Bildung auch beobachtet beim Erhitzen desselben Salzes mit Schwefeläthyl bei Gegenwart von Wasser⁴⁾. Ich glaubte damals, das gebildete fulminursäure Ammon sei ein secundäres Zersetzungsprodukt, entstanden durch Einwirkung des Wassers auf ein aus dem Schwefeläthyl entstehendes Produkt. Die geringe Menge des entstehenden Schwefelquecksilbers machte dies aber unwahrscheinlich, es schien vielmehr das Wasser auf Knallquecksilber zersetzend einzuwirken. Da beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Wasser im Rohr auf 120° in Folge der gebildeten Kohlensäure selten ein Rohr der Zertrümmerung entging, so kochte ich das Salz mit Wasser am Rückflusskühler etwa acht Stunden lang. Das Knallquecksilber hat sich dann in ein rothbraunes Pulver verwandelt, welches die Eigenschaft zu explodiren nicht mehr besitzt. Man bemerkt bereits bei dem Versuche, Knallquecksilber aus Wasser umzukrystallisiren, den Beginn einer Zersetzung, indem die erhaltenen seidenartigen feinen Nadeln stets einen rothen Schein besitzen. Auch Liebig bemerkte bereits das Ab-

¹⁾ Band 18, Refer. S. 148.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 25, 282; 97, 53.

³⁾ Dies. Journ. [2] 30, 64.

⁴⁾ Das. [2] 28, 56.

nehmen der explosiven Eigenschaften beim längeren Kochen des Knallquecksilbers mit Wasser. Das rothbraune Pulver besteht aus einem Gemisch von Quecksilberoxyd, Carbonat und Fulminat. Ganz verdünnte Säuren lösen die beiden ersteren auf und lassen das Fulminat als gelblich weisses Pulver zurück. Durch Erwärmen mit Ammoniak wird das Quecksilbersalz zerlegt, und man erhält fulminursaures Ammon. Aus dem ersten wässrigen Filtrat vom rothbraunen Quecksilberniederschlag erhält man nach Entfernung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff fulminursaures Ammon. Dasselbe wurde durch das charakteristische Kupferammonsalz, sowie durch die Analyse identificirt.

0,332 Grm. Substanz gaben 111,9 Ccm. N bei 731 Mm. u. 12°.

0,282 Grm. Substanz gaben 0,1146 Grm. H₂O u. 0,254 Grm. CO₂.

Gefunden.	Berechnet.
24,56 % C	24,66
4,50 „ H	4,11
38,62 „ N	38,36

Knallquecksilber wird also bereits durch längeres Kochen mit Wasser in Kohlensäure und fulminursaures Ammoniak zerlegt.

Divers und Kawakita sagen: „Auf fulminursaures Kali und fulminursaures Silber wirkt Salzsäure wenig ein; jedenfalls bildet sich weder Hydroxylamin noch Ameisensäure.“ — Ich habe die Einwirkung von Salzsäure auf Fulminate unter verschiedentlicher Abänderung des Verfahrens untersucht und habe stets Hydroxylamin erhalten. Die Einwirkung der Salzsäure auf fulminursaures Kali ist allerdings etwas träge, fulminursaures Silber jedoch wird mit Leichtigkeit angegriffen und diente daher vorzugsweise zu den folgenden Versuchen.

Einwirkung von wässriger Salzsäure auf fulminursaures Silber.

10 Grm. fulminursaures Silber wurden mit 30 Ccm. concentrirter Salzsäure eingeschlossen und einige Stunden auf 110° erhitzt. In den Rohren zeigte sich beim Aufblasen Druck, das entweichende Gas bestand zur Hauptsache aus

Kohlensäure. Mit Palladiumlösung konnten Spuren von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

Der Rohrinhalt wurde zur Trockne verdampft, die Salzmasse mit Wasser aufgenommen, vom AgCl abfiltrirt, und die Lösung in einer gewogenen Schale zur Trockne gebracht. Es resultirten 7 Grm. einer weissen Salzmasse, welche aus einem Gemenge von Chlorammonium und salzsaurem Hydroxylamin bestand. Durch Ausziehen der völlig trockenen Salzmasse mit absolutem Alkohol, Verdampfen dieses und Wiederholung dieser Manipulation wurde ein Salz erhalten, welches die Reaktionen des Hydroxylamins gegen Quecksilber- und Kupferlösungen auf das deutlichste zeigte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren mehrerer derartiger Portionen wurde das salzsaure Hydroxylamin analysenrein erhalten.

0,511 Grm. Substanz gaben 1,052 Grm. AgCl = 50,92 % Cl.

0,282 Grm. Substanz gaben 49,4 Ccm. N bei 780 Mm. Bar. und 7° = 20,40 % N.

$\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ enthält 20,14 % N und 51,08 % Cl.

Das gebildete Chlorammonium wurde ebenfalls analysirt.

1,04 Grm. Platinsalz gaben 0,4525 Grm. Pt = 43,51 %.

0,91 „ „ „ 0,3928 „ „ = 43,6 %.

Platinsalmiak enthält 43,88 % Pt.

Bei einem quantitativen Versuche wurden aus 10 Grm. fulminursäuren Silbers 4,7 Grm. Chlorammonium und 2,0 Grm. salzsaures Hydroxylamin erhalten.

Unter der Annahme, dass ein Stickstoffatom der Fulminursäure als Hydroxylaminchlorhydrat und zwei Stickstoffatome als Ammonchlorid austreten würden, müsste man erhalten aus 10 Grm. Silberfulminat 4,534 Grm. NH_4Cl und 2,903 Grm. NH_3OHCl .

Es wurde also bei dem quantitativen Versuche etwas weniger Hydroxylamin erhalten, als der Gleichung entspricht. Da sich bei der Zersetzung keine störenden Nebenproducte bilden, so habe ich zur genauen Feststellung der Menge des gebildeten Hydroxylamins dieses mit Jodlösung nach dem Verfahren von Meyer¹⁾ titrirt. — Es wurde

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1940.

zu diesem Zwecke der Rohrinhalt nach der Zusetzung zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, vom AgCl abfiltrirt, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum gebracht und Theile desselben titrirt. Das Resultat desselben war folgendes:

10 Grm. Silberfulminurat gaben im Mittel bei der ersten Analyse 2,614 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat.

Bei der zweiten Analyse 2,656 Grm.

Berechnet waren 2,903 Grm.

Es geht also nur ein Stickstoffatom der Fulminursäure in Hydroxylamin über.

Ogleich es wenig wahrscheinlich ist, dass mehr Hydroxylaminsalz bei dieser Zersetzung vorübergehend gebildet und secundär in Ammonsalz übergeführt werde, habe ich doch versucht, das Silberfulminurat ohne Anwendung von Druck durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure zu zersetzen. Man erhält dann eine Salzmasse, welche Chlorammonium, salzsaures Hydroxylamin und freie Fulminursäure enthält. Die Fulminursäure treibt beim völligen Verdampfen die Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlorammonium aus und bildet fulminursaures Ammon. Nach mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure erhält man dann aber ein Gemenge von Chlorammon, salzsaurem Hydroxylamin und nur wenig Ammonfulminurat. Es wurde hier bei quantitativen Versuchen die für ein Atom Stickstoff geforderte Menge an Hydroxylaminchlorhydrat nicht erreicht, da ein Theil der Fulminursäure der Zersetzung entgeht. Daraus ergibt sich, dass bei dem ersten Versuche durch Druck und höhere Temperatur Hydroxylaminsalz nicht in Ammonsalz umgewandelt wurde.

Knallquecksilber wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Salzsäure völlig zersetzt, es wurde deshalb bei einem dritten Versuche alles Erwärmen ausgeschlossen. Da die Einwirkung eine äussert träge war, so blieb das Silberfulminurat circa zehn Tage mit concentrirter Salzsäure stehen. Hierauf wurde das Chlorsilber durch Filtriren mit Glaswolle abgetrennt, und die klare Flüssigkeit durch Stehen-

lassen über Schwefelsäure, Kalk und Kali zur Trockne gebracht. Aus dieser trockenen, freie Salzsäure nicht mehr enthaltenden Masse zieht absoluter Alkohol beim Erwärmen die nicht zerlegte Fulminursäure, sowie gebildetes Hydroxylaminsalz aus, während eine neue stickstoffhaltige Verbindung zum Theil ungelöst zurückbleibt, zum Theil beim Erkalten aus dem Alkohol sofort wieder auskrystallisirt. Die Bildung von Hydroxylamin wurde hier nur durch die reducirende Wirkung auf ammoniakalische Kupferlösung und durch das Verhalten gegen Quecksilberlösung constatirt.

Die neue, Stickstoff und Kohlenstoff haltende Verbindung hat die Eigenschaften einer Säure, sie unterscheidet sich von der Fulminursäure durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol und durch die leichtere Löslichkeit ihres Silbersalzes in Wasser. Ein vorläufiger, in der beschriebenen Weise angestellter Versuch lieferte von dieser Verbindung zu wenig, um nach Reindarstellung derselben Analysen auszuführen; in grösserem Maassstabe angestellte Versuche sind noch nicht abgeschlossen, da das Entfernen der Salzsäure über Kali etc. längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Hauptmenge der erhaltenen Salzmasse besteht aus unersetzer Fulminursäure; Chlorammonium hat sich selbst nicht in Spuren gebildet.

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise abgeändert, dass 100 Grm. Silberfulminurat mit 200 Ccm. concentrirter, Salzsäure zehn Tage stehen blieben, und die dann vom Chlorsilber getrennte Flüssigkeit unter Abkühlung mit Silberoxyd versetzt wurde, bis sämmtliche Chlorwasserstoffsäure entfernt war und die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirte. Die gesammte Masse wurde auf dem Wasserbade erwärmt und filtrirt. Das Filtrat lieferte beim Verdampfen ein Silbersalz, welches nach öfterem Umkrystallisiren (das vorhandene Hydroxylamin bewirkt durch seine redncirende Eigenschaft zuerst immer Schwärzung der Krystalle) als Silberfulminurat erkannt wurde.

Der nach dem Filtriren verbleibende Rückstand, zum grössten Theil natürlich aus Chlorsilber bestehend, wurde mit Wasser stark aufgeköcht und nochmals filtrirt; beim

Erkalten schieden sich weisse Blättchen aus, welche in kaltem Wasser ganz unlöslich, in heissem schwer löslich sind. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennen sie ruhig mit Flamme, sie sind nicht silberhaltig.

Eine Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,1585 Grm. Subst. gaben 0,0630 Grm. H_2O u. 0,1385 Grm. CO_2 ,
entsprechend 4,416 % H und 22,96 % C.

Eine Stickstoffbestimmung konnte wegen Mangels an Substanz zur Zeit noch nicht ausgeführt werden.

Sobald ich in Besitz grösserer Mengen dieser Verbindungen gelangt bin, werde ich deren Untersuchung fortsetzen. Die Frage, welche der Untersuchung zu Grunde lag, beantwortet sich also in der Weise, dass die Einwirkung der Salzsäure auf Silberfulminurat ohne Erwärmen überhaupt anders verläuft, als bei Anwendung von Wärme; dass bei Zersetzung des Silberfulminurates mit Salzsäure auf dem Wasserbade die Zersetzung noch keine ganz vollständige ist, sich auf keinen Fall aber mehr Hydroxylamin bildet, als bei Anwendung von Druck und höherer Temperatur, und dass sich bei Anstellung des Versuchs in letzterwähnter Weise die einem Stickstoffatom äquivalente Menge salzsaures Hydroxylamin und zwei Stickstoffatomen äquivalente Menge Chlorammonium bildet.

Der Umstand, dass aus Fulminursäure durch Einwirkung von Salzsäure mit grosser Leichtigkeit ein Stickstoffatom als Hydroxylamin antritt, macht es mir wahrscheinlich, dass dieselbe ein Oxyimid: NOH enthält.

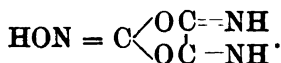
Bereits Steiner¹⁾ machte kurz nach dem Erscheinen der V. Meyer'schen Arbeiten über die Oxime darauf aufmerksam, dass die Knallsäure vielleicht zweimal die Gruppe NOH enthalten möchte. Die Leichtigkeit, mit welcher die Hydroxylaminbildung sich vollzieht, macht dies in der That sehr wahrscheinlich. Der Auffassung der Knallsäure als Nitroacetonitril steht auch die Beobachtung entgegen, dass man als Zersetzungsprodukte keine Verbindungen erhält, welche der Präexistenz eines Cyans das Wort reden

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1484.

würden. Andererseits ist die Bildung von Hydroxylamin auch aus dem Nitromethan selbst durchaus nicht mit so leichten Mitteln zu bewerkstelligen, sondern bedarf es hierzu der energischen Einwirkung rauchender Schwefelsäure.

Kekulé erwähnt, dass er durch Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber bei Gegenwart von Wasser nie reines Chlorpikrin erhalten habe, wohl aber bei Anwendung von Chlorkalk, und lässt sich dies vielleicht dahin deuten, dass die nebenbei stärker oxydirend wirkende unterchlorige Säure auch die Nitrosogruppe leichter in Nitryl: NO_2 , unter gleichzeitiger Chlorirung überzuführen im Stande wäre. — Die Bildung von Blausäure, welche immer nur in geringer Menge bei einigen Zersetzungen statt hat, ist auch bei Isonitrosoverbindungen¹⁾ beobachtet worden. Ferner möchte ich noch darauf hinweisen, dass auch die Bildung von Isonitrosoverbindungen neuerzeit beobachtet worden ist bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Angehörige der Fettreihe, — so die Bildung des Oximidoessigäthers von Pröpper²⁾ —, also unter Verhältnissen, welche der Bildung des Knallquecksilbers aus Alkohol sehr ähnlich sind. Vielleicht lassen sich stufenweise durch Einwirkung der Oxydationsprodukte des Alkohols auf salpetersaures Quecksilber Verbindungen erhalten, welche geeignet sind, auch auf die Bildung des Knallquecksilbers selbst einiges Licht zu werfen.

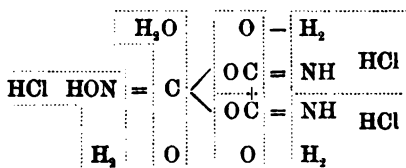
Von den vielen Formeln, welche sich für eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ denken lassen, scheint mir die folgende mit der Art der Zersetzung der Fulminursäure am meisten im Einklang zu stehen:



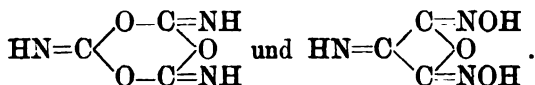
Die Zersetzung durch Salzsäure würde dann durch folgendes Schema interpretirt werden können:

¹⁾ Z. B. Isonitrosomalonsäure, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 608, und Oximidoessigester, Ann. Chem. Pharm. 222, 58; vergl. auch Anmerk. von A. Hantzsch, ebend. S. 65.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 46.



d. h. die Isonitrosogruppe würde unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd), analog der Zersetzung des Knallquecksilbers, als Hydroxylamin austreten, während die beiden Imidgruppen als Ammoniak, der Kohlenstoff als Kohlensäure abgespalten würden. Es liessen sich dann die Isomeriefälle für die beiden anderen aus Knallquecksilber erhaltenen Säuren der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ ¹⁾ in folgender Weise erklären:



Die eine Säure würde dann bei der gleichen Zersetzung durch Säure nur Ammonsalz, die andere Ammonsalz und eine zwei Stickstoffatomen entsprechende Menge Hydroxylaminsalz liefern.

Um zu entscheiden, ob das in den Fulminuraten durch Metalle vertretene Wasserstoffatom direct an Stickstoff gebunden sei, ob es Bestandtheil einer Isonitrosogruppe, oder ob es in irgend einer anderen Beziehung zum ganzen Complex stehe, schien die Untersuchung der Zersetzungsprodukte eines Alkylsubstitutionsproductes der Fulminursäure durch Säuren am vortheilhaftesten zu sein.

Liebig²⁾ giebt an, dass er einen Aether der Fulminursäure nach den gewöhnlichen Methoden nicht habe erhalten können. — Dagegen berichtet Schischkoff³⁾, dass er durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Alkohol, welcher das

¹⁾ Isofulminursäure, erhalten durch Einwirkung von HCl auf Knallquecksilber bei Ausschluss von Wasser, dies. Journ. [2] 30, 55, und β -Isofulminursäure, über welche L. Scholvién demnächst berichten wird. (Priv. Mitth. von L. Scholvién.)

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 95, 290.

³⁾ Das. 97, 61.

Kalialsalz der Fulminursäure suspendirt enthalten, in der That den Aether der Fulminursäure erhalten habe. Derselbe stelle eine angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit dar, welche sich nicht ohne Zersetzung destilliren lasse. Ich kann die Angaben Schischkoff's über den Verlauf der Reaction bestätigen, nur mit der Abweichung, dass die entstehende Flüssigkeit nicht der Aether der Fulminursäure ist.

Uebergiesst man Kaliumfulminurat mit Alkohol und leitet Salzsäuregas ein, so verwandelt sich das Salz nach und nach in Chlorkalium. Filtrirt man nun durch Glaswolle und unterwirft das Filtrat der Destillation aus dem Wasserbade, um überschüssige Salzsäure, Chloräthyl und Alkohol zu entfernen, so scheidet sich nach einiger Zeit eine weisse Salzmasse aus. Da diese immer mehr zunahm, so wurde die Destillation unterbrochen und erst nach nochmaliger Filtration des Kolbeninhaltes fortgesetzt. Auch jetzt trübte sich der Kolbeninhalt noch durch eine geringe Ausscheidung. Als aus dem Wasserbade nichts mehr überdestillirte, wurde der Rückstand mit dem gleichen Volum Wasser versetzt, und die hierbei sich ausscheidende ölige Flüssigkeit, welche sich am Boden sammelte, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt.

Die bei der Destillation ausgeschiedene Salzmasse wurde mit Alkohol gut ausgewaschen. Wie die Untersuchung lehrte, bestand dieselbe aus reinem Chlorammonium. Die Analyse des Platindoppelsalzes gab folgende Werthe:

1,0260 Grm. Platinsalz gaben 0,448 Grm. Pt = 43,66 %.
 0,5970 „ „ „ 0,2625 „ „ = 43,97 %.

Gefunden.	Berechnet.
43,66 %	43,83
43,97 „	—

Die wässrige Flüssigkeit, welche von dem öligen Produkte abgehoben war, wurde verdampft und hinterliess eine Salzmasse, in welcher Salmiak, Ammonfulminurat, eine später noch näher zu beschreibende Verbindung, sowie Hydroxylaminsalz, welches allerdings nur durch die reducirende

Wirkung auf ammoniakalische Kupferlösung, nachgewiesen wurde.

Das abgehobene ölige Produkt, welches in der That, wie Schischkoff angiebt, einen angenehmen gewürzartigen Geruch besitzt, schied beim längeren Stehen eine geringe Menge kleiner prismatischer Kryställchen ab. Durch Destillation — selbst bei vermindertem Druck — liess sich das Produkt nicht reinigen, es zersetzt sich beim Erhitzen unter Gasentwicklung, welche auch nach dem Entfernen der Heizquelle noch lange Zeit anhält. Eine Analyse, welche jedoch mit dem rohen (zuvor mit Chlorcalcium getrockneten) Produkt vorgenommen wurde, zeigte zur Genüge, dass ein Aether der Fulminursäure nicht vorliegen könne.

0,167 Grm. Substanz gaben 13 Ccm. N bei 9° und 732 Mm. Bar.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_4(C_2H_5)_2N_3O_3$.
8,29 % N	26,75 % N

Es wurde nunmehr versucht, das Produkt durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen. In der That destillirt in einem starken Dampfströme mit dem Wasser eine farblose ölige Flüssigkeit über, welche sich am Boden des Gefässes absetzt. Da sich von dem Oel in der verhältnissmässig grossen Menge überdestillirten Wassers nicht unbedeutliche Quantitäten gelöst hatten, so wurde das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, und dieser abgehoben. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium entwässert, der Aether im Wasserbade abdestillirt, und das ölige Residuum in einem Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin von den letzten Spuren Feuchtigkeit und Aethers befreit. Nach fünftägigem Stehen begann das Oel sich leicht zu trüben. Um vor weitergehender Zersetzung einige Analysen ausführen zu können, wurden einige Kugeln mit dem Oel gefüllt und zwar, um jede Zersetzung durch Erwärmen auszuschliessen, durch Evacuiren derselben; am anderen Tage waren jedoch die Ausscheidungen in den Kügelchen so beträchtlich geworden, dass von einer Analyse abgesehen werden musste. Das ölige Product zersetzt sich also im reinen Zustande von selbst.

Versetzt man die trockene ätherische Lösung dieser Verbindung mit alkoholischem Ammoniak, so geseht die ganze Flüssigkeit zu einem Brei feiner weisser Blättchen, welche nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen Fettglanz zeigen. Aus Alkohol lässt sich dieses neue Produkt umkrystallisiren, man erhält es so ebenfalls in Blättchen; in Wasser ist es leicht löslich, nach dem Eindampfen aber nicht krystallinisch zu erhalten, der Geruch desselben erinnert leicht an den des Acetamids. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure das ursprüngliche Oel wieder ab. Silberlösung erzeugt in derselben Lösung einen dunklen Niederschlag, beim Erwärmen bekleidet sich die Glaswand mit einem Spiegel.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I.	0,8625 Grm. Subst. gaben	0,2105 Grm. H ₂ O u.	0,4980 Grm. CO ₂ .
II.	0,2457 " " "	0,1505 " " "	0,3395 " "
III.	0,3330 " " "	0,2000 " " "	0,4650 " "

I.	0,4630 Grm. Subst. gaben	56,4 Ccm. N bei 15°	u. 723 Mm. Bar.
II.	0,5595 " " "	66,6 " " "	12° " 730,5 " "
III.	0,456 " " "	58 " " "	11,5° " 730 " "

Aus diesen Daten erhält man die Formel C₈H₁₄N₂O₅.

Die Substanz verliert beim Trocknen über Schwefelsäure nach und nach Ammoniak, daher zeigen die Analysen, entsprechend der Dauer der Exposition, einen Mehrgehalt von Kohlenstoff bei Abnahme von N und H.

Gefunden.			Berechnet.
38,08	37,68	37,46	37,11 % C
6,87	6,90	6,45	7,22 " H
13,27	13,57	13,86	14,43 " N

Dass aber in der That eine Verbindung von der Formel C₈H₁₄N₂O₅ vorliege, ergab sich aus den Analysen der weiter unten zu beschreibenden entsprechenden Anilinverbindung.

Die Ammonverbindung schmilzt glatt bei 152°, wenige Grade darüber zersetzt sie sich unter Ammoniakentwicklung und hinterlässt eine neue krystallinische Substanz, deren Untersuchung mich noch beschäftigen wird.

Versetzt man die getrocknete ätherische Lösung des obigen Oels mit Anilin, so erhält man beim Abblasen des Aethers

ein krystallinisches Produkt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether, in welchem es sehr leicht löslich ist, gereinigt wurde. Es stellt so ein weisses Pulver dar, welches sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erweist. In Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich und wird beim Verdunsten desselben in wohl ausgebildeten Krystallnadeln erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 81° . — Die Analysen gaben folgende Resultate:

0,2355 Grm. Substanz gaben	0,1390 Grm. H_2O u.	0,4590 Grm. CO_2 .
0,3115 " " "	0,1875 " " "	0,6080 " "
0,4565 Grm. Substanz gaben	40 Ccm. N bei 13° und 730 Mm. Bar.	
0,3315 " " "	30 " " "	14° " 729 " "

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung: $C_{12}H_{18}N_2O_5$.

Gefunden.		Berechnet.
53,22	53,15	53,33 % C
6,68	6,56	6,66 " H
9,94	10,20	10,39 " N

Zieht man von dem Ammonprodukt: $C_6H_{14}N_2O_5$ ein Molekül NH_3 ab, so erhält man die Formel $C_6H_{11}NO_5$; dieselbe erhält man bei Abzug von 1 Mol. Anilin von der Verbindung $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Es scheint, als ob diese Zusammensetzung dem Oel zukäme und die eben beschriebenen Verbindungen directe Additionsprodukte seien.¹⁾ Das Oel geht mit Methylamin und Aethylamin ebenfalls Verbindungen ein, die Produkte sind in Aether leicht löslich, krystallisiren in Nadeln und sind an der Luft leicht zerfliesslich. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Chlorhydrat und Natriumacetat) reagirt es unter Abscheidung eines rothbraunen Oeles. Es erinnert also in seinen Reactionen an aldehydartige Verbindungen, wenn man sich das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen Ammoniak und Aminbasen — und die Rückzersetzung durch Chlorwasserstoffsäure — sowie gegen Phenylhydrazin vergegenwärtigt.

¹⁾ Die mit dem rohen Oel vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab für diese Formel ein hinlänglich stimmendes Resultat:

0,167 Grm. Substanz gaben 13 Ccm. N bei 9° und 732 Mm. Bar.

Gefunden.	Berechnet für $C_6H_{11}NO_5$.
8,29 %	7,91 % N

In concentrirter Salpetersäure löst sich das Oel auf, erwärmt man sodann gelinde, so treten unter Gasentwicklung rothe Dämpfe auf, die Reaction wird von selbst heftiger und dauert längere Zeit an; nachdem diese stürmische Reaction vorüber ist, scheidet sich wieder ein schwach gelbliches Oel ab, welches mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden kann. Trennt man das Oel von der überschüssigen Säure und verdampft diese, so erhält man Oxalsäure als Rückstand. — Da nach der Art der Entstehung des ursprünglichen Oeles aus Fulminurat und Chloräthyl die Anwesenheit von Aethyl in demselben vorausgesetzt werden kann, so lässt sich die bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehende Oxalsäure als Oxydationsprodukt dieser Gruppe mit Leichtigkeit denken. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird man dem Oel daher die Zusammensetzung $C_4H_6(C_2H_5)NO_6$ beilegen können. Ich verschiebe die Aufstellung eines Namens für diese und die vorbesprochenen Verbindungen zur Zeit, bis ich einen besseren Einblick in ihre gegenseitigen Beziehungen zu einander gewonnen habe.

Setzt man das Einleiten von Chlorwasserstoffgas in den das Kaliumfulminurat enthaltenden Alkohol sehr lange fort, so bemerkt man nach und nach eine starke Ausscheidung eines feinkrystallinischen pulverförmigen Körpers, und die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei der im Vorstehenden beschriebenen Behandlung nur sehr wenig des ätherartigen Oeles. Dieses Produkt ist in kaltem Wasser schwer löslich; man kann es daher durch Schütteln mit diesem vom Chlorkalium befreien. Zweckmässiger ist es, die ausgeschiedene Masse mit Alkohol auszuwaschen und aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren, wobei das Chlorkalium zurückbleibt. Das neue Produkt krystallisirt aus Alkohol in äusserst dünnen, aber verhältnissmässig grossen Blättchen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in heissem leichter, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung erhält man es in spießigen oder federartigen Kryställchen. — Es ist eine wohl charakterisirte Säure, zersetzt Carbonate unter Kohlensäureentwicklung und bildet ein krystallinisches Silber- und Barytsalz, beide in Nadeln krystallisirend. Das Ammon-

salz bildet beim langsamen Verdunsten der Lösung wohl ausgebildete rhombische Tafeln. Ich beabsichtige in Kurzem weitere Mittheilungen über diese Verbindungen zu machen.

Tübingen, Laboratorium für angewandte Chemie.

Mai 1885.

Ueber Chlor- und Bromfulminursäure;

von

Demselben.

Ueber die Einwirkung von Halogenen auf Fulminursäure liegen bereits ältere Arbeiten von Kekulé vor, welcher fand, dass Brom mit Fulminursäure bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Dibromnitroacetonitril reagire. Chlorkalk erzeugt aus Fulminursäure Chlorpikrin. Da die Halogene aus Knallquecksilber bei Abschluss von Wasser in anderer Weise reagiren, als bei Gegenwart desselben, so schien es mir wahrscheinlich, dass dies auch bei der Fulminursäure der Fall sein werde. Diese Annahme hat sich bestätigt.

Leitet man Chlor in Aether, welcher Silberfulminurat suspendirt enthält, so wird viel Chlor absorbirt und das Silberfulminurat vollständig zersetzt. Man muss bei dieser Zerlegung für gute Kühlung Sorge tragen.

Das fein zerriebene, im Aether suspendirte Silberfulminurat wird beim Umschütteln des Gefässes sofort bis an die Oberfläche der Flüssigkeit gewirbelt, das gebildete Chlorsilber setzt sich als compacte Masse zu Boden. Wenn nach längerem Einleiten beim Umschütteln sich kein Fulminurat mehr bemerkbar machte, wurde das Einleiten des Chlors unterbrochen, und der Aether vom Chlorsilber abfiltrirt. In diesem Aether ist die Monochlorfulminursäure gelöst enthalten. Versucht man den Aether durch Destillation im Wasserbade zu entfernen, so wird der Rückstand gelb oder völlig zersetzt; entfernt man den Aether jedoch

durch Aufblasen eines starken Luftstromes auf die in einer flachen Schale befindliche Flüssigkeit, so erhält man eine blendend weisse Krystallmasse. War der Aether völlig wasserfrei, so ist keine Spur einer Zersetzung bemerkbar; geringe Mengen von Wasser bewirken aber bereits eine Gelbfärbung des Produktes und das Auftreten eines stechenden Geruches. Die Ausbeute an diesem Produkte ist eine gute, aus 100 Grm. Silberfulminurat erhielt ich etwa 50 Grm. krystallinischen Rohproduktes. Dasselbe ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol nicht löslich. Zum Umkrystallisiren erwies sich das Chloroform am geeignetsten. Die Verbindung ist in heissem Chloroform leicht löslich und kryallisirt beim Erkalten in derben spiessigen Krystallen wieder aus. Auch in Wasser ist die Verbindung leicht löslich, nach einiger Zeit tritt jedoch Gelbfärbung ein; erwärmt man die Lösung, so färbt sie sich rothgelb bis braun unter Gasentwicklung und Abscheidung eines gelben Oeles von stechendem, entfernt an die gechlorten Nitromethane erinnerndem Geruche. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher beim Erwärmen unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt wird. Ammoniak zu einer concentrirten wässrigen Lösung der Chlorfulminursäure zugesetzt, reagirt mit derselben unter Erwärmung und Braunfärbung, also augenscheinlich unter Zersetzung. Setzt man jedoch Ammoniak vorsichtig zu einer verdünnteren, mit Eis gekühlten Lösung der Säure, so bleibt die Flüssigkeit farblos und hinterlässt beim Abdunsten über Schwefelsäure an einem kühlen Orte farblose lange fadenförmige Krystalle, welche jedenfalls das Ammonsalz der Säure darstellen. Die wässrige Lösung dieses Salzes mit Silbernitrat versetzt scheidet nach einiger Zeit derbe spiessige Krystalle eines Silbersalzes aus.

Analyse der Monochlorfulminursäure $C_3H_2ClN_3O_3$:

0,9910 Grm. Subst.	gaben	0,8660 Grm. AgCl.
0,8848	„ „ „	0,7805 „ „
0,3240	„ „ „	0,2602 „ CO ₂ u. 0,0408 Grm. H ₂ O.
0,5730	„ „ „	137,2 Ccm. N bei 727 Mm. Bar. u. 21 °.

	Gefunden.		Berechnet
	I.	II.	für $C_3H_2ClN_3O_3$.
C	21,90	—	22,02 %
H	1,398	—	1,22 „
N	26,03	—	25,68 „
Cl	21,68	21,822	21,71 „

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei ausgeführt, zur Chlorbestimmung wurde die Säure mit Kalilauge unter Zusatz von Salpetersäure eingedampft und geglüht, die Lösung sodann mit Silbernitrat gefällt.

Ein Silbersalz von der Zusammensetzung: $C_3HClAgN_3O_3$, wurde in folgender Weise dargestellt:

16,5 Grm. Chlorfulminursäure wurden in Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 17 Grm. Silbernitrat (berechnete Quantität) zugesetzt, der entstandene krystallinische weisse Niederschlag wurde mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und rasch an der Luft getrocknet.

0,3235 Grm. Silbersalz gaben 0,1732 Grm. AgCl.

	Gefunden.	Berechnet für $C_3HClAgN_3O_3$.
Ag	40,30	39,92 %

Setzt man eine Lösung von Chlorfulminursäure zu einem Ueberschuss von Silbernitratlösung, so erhält man einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Absaugen, Waschen mit Alkoholäther und Trocknen bei der Analyse Zahlen liefert, die annähernd auf ein Salz von der Formel $C_3ClAg_2N_3O_3$ stimmen.

Alkoholisches Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung der Chlorfulminursäure vorsichtig zugesetzt, bewirkt Ausscheidung einer weissen, mikrokrySTALLINISCHEN Masse, welche jedenfalls das Ammonsalz der Chlorfulminursäure darstellt, sich aber bisher nicht rein erhalten liess, da sie sich während des Absaugens und Trocknens selbst bei schnellem Arbeiten gelb bis braun färbt, sich also leicht zersetzt.

Versetzt man eine frisch bereitete wässrige Lösung von Chlorfulminursäure — oder des Ammonsalzes — mit ammoniakalischer Kupferlösung, so geseht die Flüssigkeit zu einem Haufwerk feiner langer Krystallnadeln von rothvioletter Farbe, welche nach dem Trocknen einen äusserst leichten

Filz darstellen; diese Verbindung entspricht jedenfalls dem Cuproammonfulminurat.

Alle diese Salze sind, gleich der Monochlorfulminursäure selbst, in wässriger Lösung oder etwas feuchtem Zustande äusserst leicht zersetzlich.

Nimmt man die Zersetzung der Chlorfulminursäure durch Wasser in einem geeigneten Gefässe vor, indem man dieselbe mit Wasser in einer Retorte längere Zeit kocht, so geht mit den Wasserdämpfen ein aromatisch riechendes, etwas stechendes — ganz entfernt im Geruch an die gechlorten Nitromethane erinnerndes — Oel über, während der Retortenrückstand beim Verdampfen eine Masse liefert, in welcher sich Chlorammonium nachweisen liess.

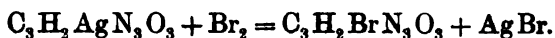
Ich habe ferner versucht, durch Einwirkung von Chlor auf in Aether suspendirtes monochlorfulminursaures Silber eine Dichlorfulminursäure darzustellen und dabei eine äusserst zerfliessliche Masse erhalten, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte; die Masse macht jedoch nicht den Eindruck einer homogenen Verbindung, und durch Umkrystallisiren ist es mir bisher noch nicht gelungen, zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chlorfulminursäure mit Nitromethannatrium und mit Natracetessigäther im Rohr scheidet sich Chlornatrium ab, und beim Verdunsten des alkoholischen Filtrates erhält man neue krystallisirende Verbindungen. Das aus Natracetessigester erhaltene Produkt bildet grosse, sehr leichte, flache spiessige Krystalle. Ich beabsichtige, die Zersetzungen der Chlorfulminursäure weiter zu verfolgen.

Die der Monochlorfulminursäure entsprechende Bromverbindung lässt sich mit Leichtigkeit erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde in Aether, welcher Silberfulminurat suspendirt enthielt, Brom tropfenweise eingetragen, bis nach längerem Schütteln die gelbe Farbe der Lösung nicht mehr verschwand, also freies Brom zu erkennen war. Das Silber des angewandten Salzes wurde völlig in Bromsilber umgewandelt, und der Aether hinterliess nach dem Filtriren und Ablassen mittelst eines kräftigen Luftstromes

eine weisse Krystallmasse, welche die gewünschte Bromfulminursäure darstellte. Zur Zersetzung von 30 Grm. Silberfulminurat wurden 19 Grm. Brom verbraucht, und die Ausbeute an Bromfulminurat betrug 21 Grm. Die Zersetzung geht also nach dem Schema vor sich:



Die Monobromfulminursäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol; in kaltem Wasser ist sie etwas löslich, leichter beim Erwärmen, jedoch wird die Lösung dann bald unter Abscheidung eines gelben, mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles von etwas stechendem Geruch, unter Braunfärbung der Flüssigkeit und Kohlensäureentwicklung zersetzt. Die Monobromfulminursäure ist jedoch durch Wasser in der Kälte weniger leicht zersetzlich, wie die Chlorfulminursäure.

Auch hier erwies sich das Chloroform als zweckmässig zum Umkrystallisiren. Die Säure krystallisirt daraus in feinen weissen Blättchen, welche sich beim Erhitzen zersetzen. Erhitzt man die Bromfulminursäure mit wenig Wasser auf dem Wasserbade, so findet plötzliche Zersetzung unter explosionsartig starker Dampfentwicklung statt. Mit viel Wasser in einer Retorte der Destillation unterworfen, giebt dieselbe, wie bereits erwähnt, ein mit den Wasserdämpfen übergahendes Oel. Eine Stickstoffbestimmung, welche mit dem getrockneten Oel vorgenommen wurde, gab nur 2 Proc. N; das Produkt ist demnach stickstofffrei und nur durch eine geringe Beimengung eines stickstoffhaltigen Körpers — vielleicht Brompikrin — verunreinigt.

Analysen der Monobromfulminursäure:

0,6577 Grm. Subst. gaben	0,5920 Grm. AgBr.
0,6145 „ „ „	0,5510 „ „
0,5500 „ „ „	0,354 „ CO ₂ u. 0,0555 Grm. H ₂ O.

	Gefunden.		Berechnet für C ₃ H ₂ BrN ₃ O ₃ .
C	17,55	—	17,31 %
H	1,12	—	0,96 „
Br	38,16	38,40	38,46 „

Durch Eintragen einer kalt bereiteten wässrigen Lösung von Bromfulminursäure in eine Silbernitratlösung wurde ein Niederschlag erhalten, welcher nach dem Absaugen und Trocknen bei der Analyse auf die Formel $C_3Ag_2BrN_3O_3$, stimmende Zahlen lieferte.

0,7100 Grm. Silbersalz gaben 0,6840 Grm. AgBr, entsprechend 51,30 % Ag.

$C_3Ag_2BrN_3O_3$ verlangt 51,18 % Ag.

Jedenfalls wird sich durch Eintragen der berechneten Menge Silbernitrat in eine Lösung von Bromfulminursäure auch das dem chlorfulminursauren Silber $C_3HAgClN_3O_3$ entsprechende Satz: $C_3HAgBrN_3O_3$, darstellen lassen.

Beim Erwärmen des Silbersalzes mit Wasser scheidet sich Bromsilber ab.

Trägt man in Aether, welcher das Silbersalz der Fulminursäure suspendirt enthält, eine concentrirte Lösung von Jod in Aether ein, so wird die Flüssigkeit entfärbt unter Bildung von Jodsilber und der entsprechenden Jodverbindung. Beim Verdampfen des Aethers erhält man eine Krystallmasse, welche sich jedoch leicht unter Jodausscheidung zu zersetzen scheint; bisher ist es mir noch nicht gelungen, dieselbe durch Umkrystallisiren in befriedigender Form zu erhalten.

Ich beabsichtige die Untersuchung der Halogensubstitutionsprodukte der Fulminursäure fortzusetzen.

Tübingen, Laboratorium für angewandte Chemie,
Juni 1885.

Ueber Pikrylsulfonsäure und pikrylsulfonsaures Natron;

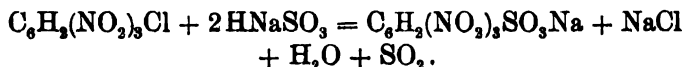
von

C. Willgerodt.

Die Pikrylsulfonsäure hoffte ich aus dem Pikryldisulfid durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in derselben Weise zu gewinnen, wie die unsymmetrische *m*-Dinitrobenzolsulfonsäure, die von P. Mohr und mir¹⁾ zuerst aus dem α -Dinitrophenyldisulfid dargestellt wurde. Nach dem Abdampfen des Pikryldisulfides mit rauchender Salpetersäure konnte indessen nur Pikrinsäure und Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Aus diesem Grunde habe ich vor der Hand von der Oxydation besagter Schwefelverbindung Abstand genommen und die Pikrylsulfonsäure nach einer anderen Methode zu erzeugen gesucht.

Das pikrylsulfonsaure Natron entsteht mit Leichtigkeit, wenn man eine alkoholische Pikrylchloridlösung mit einem Ueberschuss von saurem schwefligsaurem Natron eine zeitlang zum Kochen erhitzt, nach der Gleichung:



Das Sulfit gelangte immer im festen Zustande zur Anwendung, und wurde dadurch erhalten, dass eine mit schwefliger Säure übersäuerte Sodalösung auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation und fast zur Trockne eingedampft wurde. — Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass ein Tropfen der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr giebt. Nach vollendeter Umsetzung des Pikrylchlorides wird die alkoholische Lösung von den in diesem Lösungsmittel unlöslichen anorganischen Salzen abgossen, filtrirt und bis zur Krystallisation auf dem

¹⁾ Tageblatt der 57. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Magdeburg, S. 303.

Wasserbade eingeengt. Das sich ausscheidende pikrylsulfonsaure Natron erscheint gelb, weil demselben geringe Mengen von Natriumpikrat anhängen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Pressen der Krystalle zwischen Fliesspapier lässt sich das pikrinsaure Salz vollständig entfernen, sodass das pikrylsulfonsaure Natron schliesslich in farblosen, durchsichtigen, grossen wohl ausgebildeten, von rhombischen und rhomboëdischen Flächen begrenzten Krystallen erhalten wird.

Das pikrylsulfonsaure Natron enthält zwei Moleküle Krystallwasser; dasselbe löst sich leicht und fast farblos in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol auf; in Aether ist es fast unlöslich. Die Krystalle verwittern bei gewöhnlicher Temperatur nicht und lassen sich aufbewahren, auf 100° erhitzt, entweicht das Wasser vollständig.

Uebergiesst man pikrylsulfonsaures Natron mit der wässrigen Lösung irgend eines Alkalis, so tritt momentan gelbrothe Färbung auf, weil sich pikrinsaures und schwefligsaures Alkali bilden. Die Sulfongruppe lässt sich somit schon in der Kälte mit Hilfe alkalischer Lösungen von der Verbindung abspalten. Werden die gelben Lösungen mit Salzsäure übersäuert, so kann man die Pikrinsäure mit Aether ausschütteln; die in dieser Weise gewonnene Säure schmolz gegen 120°. — Uebergiesst man das Natronsalz dieser Sulfonsäure dagegen mit rauchender Salpetersäure, so wird, selbst beim Verjagen der letzteren, nicht einmal die organische Säure frei, das Salz bleibt unverändert. Nach der Erfahrung, die ich bei der Oxydation des Pikryldisulfides mit rauchender Salpetersäure gemacht hatte, glaubte ich die Sulfongruppe auch hier mit Leichtigkeit durch Salpetersäure in Form von Schwefelsäure abspalten zu können; diese Annahme hat sich somit als nicht zutreffend erwiesen.

Das wasserhaltige Natronsalz wurde analysirt:

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_6H_2(NO_2)_3SO_3Na + 2H_2O$.	
H ₂ O	10.30 %	10.60 %
Na	6.55 ..	6.45 ..
S	9.11 ..	9.40 ..

Das pikrylsulfonsaure Natron kann über 300° erhitzt

werden, ohne sich wesentlich zu verändern; es schmilzt auch nicht bei dieser Temperatur. Wird dasselbe aber auf einem Platinspatel erhitzt, so explodirt es, wenn auch lange nicht mit der Heftigkeit der Pikrate oder des thiopikrinsauren Kalis.

Die Pikrylsulfonsäure wird aus dem Natriumsalz dadurch gewonnen, dass die wässrige Lösung desselben mit concentrirter Schwefelsäure übersäuert wird. Die so in Freiheit gesetzte organische Säure lässt sich aus der wässrig schwefelsauren Lösung mit Aether ausschütteln. Der erste Aetherauszug ist, wenn das Natronsalz noch nicht vollkommen farblos war, durch die mit in Lösung gegangene Pikrinsäure gelb gefärbt. Verjagt man, nachdem man einmal mit nicht zu viel Aether ausgezogen hat, den in Lösung gegangenen Aether, und engt man dabei gleichzeitig die wässrig schwefelsaure Lösung der Pikrylsulfonsäure auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich diese organische Säure beim Erkalten der Flüssigkeit in grossen, farblosen Krystallen aus, die scheinbar die Form des Natronsalzes haben.

Die Pikrylsulfonsäure krystallisirt wie das Natronsalz mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Berechnet für	Gefunden.
$C_6H_2(NO_2)_3SO_3H + 2H_2O$	
H_2O 10,94 %	10,96 %

Sie zeigt, rasch erhitzt, einen doppelten Schmelzpunkt. Einmal schmilzt sie (bei langsamem Erhitzen sintert sie nur stark zusammen) gegen 100° , wird darauf wieder fest und weiss und schmilzt dann zum zweiten Male gegen 185° .

Die Pikrylsulfonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus den beiden letzten Lösungsmitteln scheidet sie sich nadelförmig oder in langen dünnen Prismen aus; in Chloroform ist sie schwer, in Benzol unlöslich.

Die Salze der Schwermetalle lassen sich, wie es scheint, schwierig durch doppelte Umsetzung aus dem pikrylsulfonsauren Natron erhalten. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit den Lösungen von Silbernitrat, Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Cadmiumbromid oder auch von Kupfervitriol,

so erhält man in keinem Falle eine Ausscheidung. — Die Salze der übrigen Alkalien werden sich wie das Natronsalz erhalten lassen. Mit der Darstellung der noch fehlenden Salze und sonstiger mich interessirender Abkömmlinge dieser Säure bin ich beschäftigt. — Schliesslich sei mir noch erlaubt, zu bemerken, dass auch Hr. P. Mohr die Alkalisalze unserer m-Dinitrobenzolsulfonsäure, die er bis jetzt durch Neutralisation der Säure mit den Alkalien erzielte, mit Hilfe der sauren Alkalisalze der schwefligen Säure zu gewinnen sucht.

Freiburg i. B., 18. Juni 1885.

Ueber Erstarren;

von

E. Reyer.

Das Erstarren der Laven und Metalle weist verwickelte Erscheinungen auf, welche vielfach zu Missdeutungen Anlass gegeben haben. Ich gebe im Folgenden einen Ueberblick und kritisire einige Punkte.

Silicate (Laven und Gläser) erstarren in der (trockenen) Ofengluth in der Regel glasig; wenn die erstarrte Masse längere Zeit bei einer dem Schmelzpunkte naheliegenden Temperatur erhalten wird, so vollziehen sich krystalline Umlagerungen. Diese werden begünstigt durch Feuchtigkeit. Wird Glas in Gyps oder andere Wasser abgebende Substanzen bei hoher Temperatur eingebettet, so wird die Masse krystallin. Die ausbrechende Lava ist durchtränkt von Wasser oder richtiger von gesättigten Lösungen; diese begünstigen die krystalline Ausscheidung. Sind grosse Mengen von Wasser in der Lava enthalten, so verdampft ein Theil und bewirkt Aufblähung und Zerstäubung.

Die Bestandtheile der Eruptivmassen krystallisiren in bestimmter Folge: die basischen Theile zuerst, Quarz zuletzt.

Die Eruptivmassen kommen als Brei an die Erdoberfläche. Ein Theil der Krystalle war schon in der Tiefe gebildet, die geschmolzene Masse liefert, an der Erdoberfläche erstarrend, eine zweite Generation von Erstarrungsproducten, in welchen die älteren, bathygenen Krystalle eingebettet sind (porphyrische Textur).

Je nach der Basicität wechseln die Erstarrungsformen. Kieselsäurereiche Massen erstarren an der Luft oft glasig, basische Laven erstarren, wenn sie wenig Wasser enthielten, auch stark durchglast, schlackig (zähe Fladenlava); bei besserer Durchtränkung erstarren sie krystallin unter starker Dampfentwicklung (Blocklava).

Zerstäubung tritt bei allen Laven im Falle starker Durchtränkung ein. Ausserdem beobachtet man mitunter, dass die Lava sich gleich beim Austritt zu Krystallgrus auflöst (ebenso zerfällt erstarrende Bleiglätte, wenn die Kruste zerstört wird, auch erstarrendes chromsaures Kali zerfällt beim Erstarren zu Krystallpulver). Wenn die Krystalle einer Substanz sich nach verschiedenen Achsen verschieden contrahiren, wenn Gase absorbirt waren, welche während des Erstarrens ausgeschieden werden, kann ein derartiges Zerfallen eintreten unter der Voraussetzung, dass keine Erstarrungsrückstände die ausgeschiedenen Krystalle verkitten.

Bezüglich der volumetrischen Verhältnisse der erstarrenden Silicate gilt Folgendes: Glasschmelzen ziehen sich wenig zusammen, wenn sie glasig erstarren, sie contrahiren sich aber stark, wenn sie krystallin erstarren (oder umgekehrt: Krystalline Massen werden durch Schmelzen bedeutend aufgelockert). Die Ausdehnung, welche gewisse Substanzen beim Erstarren zeigen, ist bisher missdeutet worden, weil man das Phänomen nicht in die einzelnen Factoren aufgelöst hat. Ich unterscheide: 1. Reine, normal erstarrende Substanzen ziehen sich in der Regel zusammen. 2. Wenn man Salzlösungen oder Metalle in einem Gefässe langsam erstarren lässt, wird das Gefäss nicht selten gesprengt. Ich führe diese Erscheinung auf die eingetretene Ueberschmelzung zurück. Die Massen kühlen sich unter

den normalen Erstarrungspunkt ab, dann schiesst endlich eine Kruste an, der Kern erstarrt zuletzt, Wärme wird frei und die Masse schwillt. 3. In anderen Fällen werden während des Erstarrens Gase ausgeschieden, und es tritt in Folge dessen ein Aufdunnen ein: Lava und Gussmetalle erstarren blasig (mitunter tritt Spratzen und Zerstäubung ein). Dass eine solche blasige Erstarrungskruste (blasiges Gusseisen, Bimsstein etc.) auf dem compacten Schmelzfluss schwimmt, ist natürlich: Das besagte Aufdunnen tritt hingegen sicher nicht ein, wenn die Masse entweder keine Gase ausscheidet oder unter hohem Druck erstarrt.

Werden die Factoren gesondert, so dürfte es sich herausstellen, dass die Volumzunahme in den meisten Fällen nicht eine moleculare Eigenthümlichkeit der Substanz ist, sondern nur durch Ueberschmelzung und Aufdunnen bedingt wird. Die erstarrende Erde wird sich, wenn man von den oberflächlich erstarrenden Lavamassen absieht, im Ganzen nicht ausdehnen, nicht wenig contrahiren, wie Mallet u. A. aus falsch interpretirten Beobachtungen erschliessen, sondern sie muss sich, da das Magma unter hohem Druck und krystallinisch erstarrt, bedeutend zusammenziehen.

Zur Frage über den Zusammenhang zwischen Molecularstruktur und Lichtabsorptions- erscheinungen;

von

Nicolaus von Klobukow.

Im neunten Hefte der Berl. Ber. erschien eine Fortsetzung¹⁾ der Arbeiten, welche G. Krüss unter dem Titel: „Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspectren organischer Verbindungen“²⁾ ausgeführt hat.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2051.

²⁾ Das. 18, 1426.

Trotzdem durch diese bahnbrechenden Untersuchungen schon positive Resultate erlangt worden waren, so unternahm ich es dennoch, die Frage nach dem inneren Zusammenhang dieser physikalischen Eigenschaften mit der Zusammensetzung der Körper einer endgültigen Entscheidung näher zu bringen, zumal ich dieses auf einem anderen Wege zu erlangen hoffte.

Während die Resultate der Arbeiten von G. Krüss durch subjective Beobachtung erlangt worden war, versuchte ich solche auf objective Weise zu bringen, indem ich die Photographie zu Hülfe nahm. Es standen mir nämlich die musterhaften Mittel der Beobachtung bei Weitem nicht zu Gebote, welche G. Krüss bei seinen Untersuchungen in Anwendung brachte, und griff ich deshalb zur objectiven Aufzeichnung auf die photographische Platte, weil ich erstens durch dieselbe mit den im physikalischen Laboratorium unserer Hochschule vorhandenen Mitteln das Möglichste an Beobachtungsergebnissen zu erlangen, zweitens einen grösseren Theil des Spectrums zur Untersuchung heranziehen zu können hoffte. In den Kreis dieser Untersuchungen, welche mich im Wintersemester dieses Studienjahres beschäftigten, wurden die übermangansauren Salze gezogen, weil ich aus dem Studium der ihnen zukommenden Spectren analoge Resultate wie diejenigen von G. Krüss erhaltenen zu erlangen hoffte.

Meine Erwartungen erfüllten sich trotz der grösseren Anzahl mit Mühe angestellten Versuche nicht, weil eben die nach den Vorschriften von H. W. Vogel hergestellten isochromatischen „Azalinplatten“, deren ich mich zur Aufnahme der minder brechbaren Theile des Spectrums bediente, bei Weitem nicht das an klarer Aufzeichnung leisteten, was man erwarten konnte.

Die Ursache der geringen Leistungsfähigkeit der mir zur Verfügung stehenden Vogel'schen „Azalinplatten“ muss ich wohl auf die (übrigens von bewährter Hand vorgenommene) Darstellungsart derselben zurückführen.

Die Aufnahmen der blauen, violetten und ultravioletten Theile des Spectrums geschah, mit Anwendung von Bromsilber-

gelatine-Emulsionstrockenplatten¹⁾, welche durchweg Vorzügliches leisteten.

Immerhin ergaben diese Untersuchungen das bemerkenswerthe Resultat, dass die Spectren der Permanganate im Blauen, Violetten und Ultravioletten keine Absorptionserscheinungen besitzen.²⁾

Eine weitere Verfolgung dieser Arbeiten steht nicht in meiner Absicht, einerseits weil die von G. Krüss eingeschlagenen Untersuchungsmethoden demselben schon die besten Resultate lieferten, andererseits ich nicht im Stande bin, mich der gleichen vorzüglichen Beobachtungsmittel zu bedienen.

Ich selbst hatte, Dank der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Krüss, Gelegenheit, von den genauen Untersuchungsmethoden desselben persönliche Kenntniss zu nehmen. Für die Präcision der Beobachtungen desselben bürgen ferner seine früheren Arbeiten, zumal seine „Untersuchung über den Einfluss der Temperatur auf spectralanalytische Beobachtungen“³⁾; durch letztere wurde bekanntlich gezeigt, dass die spectralanalytischen Beobachtungen zum grössten Theil fehlerhafte waren.

Nunmehr beschäftige ich mich mit der Lösung einer analogen Frage: mit der quantitativen Untersuchung der Absorptionsfähigkeit verschiedener Medien für die chemisch wirkenden Lichtstrahlen.

Die Aufnahme dieser von Bunsen und Roscoe begründeten Untersuchung und ihre Ausdehnung mit systematischer Anordnung der Versuche auf grössere Reihen von Substanzen erscheint mir heutzutage, nachdem mehrere

¹⁾ Nach dem Verfahren von J. B. Obernetter hergestellt in der chem. Fabrik von O. Perutz in München.

²⁾ Neuerdings hatte ich Gelegenheit, im Laboratorium des Hrn. Dr. E. Albert einige mit Anwendung seiner isochromatischen Platten hergestellte Spectralaufnahmen zu sehen, welche in Bezug auf Schärfe und Gleichmässigkeit der Lichteinwirkung nichts zu wünschen übrig lassen. Von dem Vorschlage dieses bewährten Photochemikers, mich bei meinen weiteren Untersuchungen der nach seiner Methode hergestellten isochromatischen Platten zu bedienen, kann ich leider, wegen Mangels an Zeit, keinen Gebrauch machen.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2732.

Körper zur Benutzung als chemische Actinometer vorgeschlagen wurden, besonders wünschenswerth und am Platze. So z. B. zeigten meine vorläufigen Versuche mit Jodstickstoff, welcher von A. Guyard¹⁾ als actinometrische Substanz vorgeschlagen wurde, dass sich mit Anwendung dieser Substanz ein sicher wirkendes einfaches Messinstrument construiren lässt.

Durch diese vorläufige Mittheilung möchte ich mir bis aufs Weitere das Recht der ungestörten Ausführung der beabsichtigten Untersuchungen wahren.

München, Physikalisches Laboratorium d. technischen Hochschule, 27. Juni 1885.

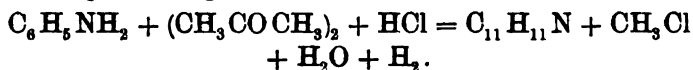
Ueber α - γ -Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholepidins;

vorläufige Mittheilung

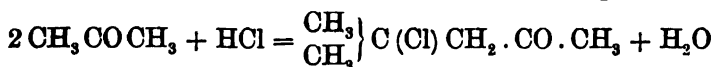
von

Carl Beyer.

Auf S. 47 des vorigen Bandes (31) dieses Journals berichtete ich kurz über die Bildung einer Chinolinbase, $C_{11}H_{11}N$, aus Anilin, Aceton, Nitrobenzol und Salzsäure. Ich war damals geneigt, diese Reaction durch folgende — in der betreffenden Mittheilung übrigens nicht angeführte — Formelgleichung zu interpretiren:



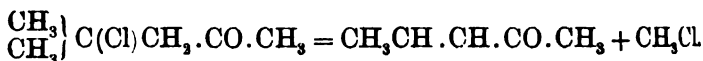
Ich sah mich dabei zu der etwas gezwungenen Annahme genöthigt, dass aus dem nach Pinner²⁾ bei der Condensation von Aceton mit Salzsäure auftretenden Zwischenprodukt:



¹⁾ Compt. read. 97, 527. — Monit. scient. 13, 1009.

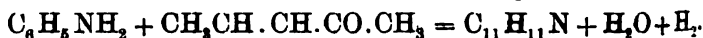
²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 15.

Chlormethyl unter Bildung eines Crotonsäureketons abgespalten werde:



Dieses Crotonsäureketon dachte ich mir als die eigentliche Ursache der Bildung obiger Base. Durch das nähere Studium der Reaction hat sich dieser letzte Schluss als durchaus richtig, der erste aber als irrig erwiesen. Nach Analogie der Beobachtungen von Claisen und Schmidt¹⁾ über die Condensation von Aldehyden mit Ketonen der Formel: CH_3COR , wobei ungesättigte condensirte Ketone entstehen, musste auch aus Acetaldehyd und Aceton durch den Einfluss condensirender Mittel das Keton der Crotonsäure entstehen.²⁾

Als ich das Produkt der Einwirkung von Paraldehyd, reinem Aceton und Salzsäure mit einer Lösung von Anilin in concentrirter Salzsäure erhitzte, erhielt ich reichliche Ausbeuten jener Base $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ vom Siedepunkte 264° uncorr., während sich eine niedriger siedende Chinolinbase, etwa Chinaldin, auch nicht in Spuren gebildet hatte. Ganz reines Aceton für sich mit Anilin erhitzt, lieferte keine Spur einer Chinolinbase, während bekanntlich Paraldehyd allein mit Anilin das um ein Kohlenstoffatom ärmere und um 24° niedriger siedende Döbner und von Miller'sche Chinaldin liefert. Damit war der Nachweis erbracht, dass ein Condensationsprodukt des Aldehyds mit dem Aceton: wahrscheinlich das Crotonsäureketon die Ursache der Basenbildung ist. Die Reaction verläuft dann nach der Gleichung:



Das von mir zuerst zur Reaction verwandte Aceton, von Kahlbaum (zweite Qualität) bezogen, siedete auch im besten Colonnenapparat constant bei 56° — 58° und gab nicht die Aldehydreaction. Trotzdem erhält es einen Aldehyd bildenden Gemengtheil, nämlich Methylacetal, $\text{CH}_3\text{CH} \begin{Bmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{Bmatrix}$.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 14, 575, 1459, 2460, 2468.

²⁾ Claisen hat dieses Keton aus dem Produkt der angedeuteten Reaction nicht isoliren können.

Die Bildung meiner Base aus diesem Aceton ist nun ohne Weiteres verständlich, ebenso die starke Chlormethylentwicklung beim Erhitzen des Reaktionsgemisches. Reines Aceton liefert, mit Salzsäuregas erhitzt, kein Chlormethyl.

Ueber die Constitution der Base $C_{11}H_{11}N$ theile ich hier nur kurz mit, dass sie ein im Pyridinkern dimethylirtes Chinolin ist, und dass die Methylgruppen zum Stickstoff in der α - γ -Stellung sich befinden. Die ausführliche Mittheilung über meine Untersuchung werde ich in Bälde an dieser Stelle bringen.

Die Annahme, dass das Keton der Crotonsäure die Ursache der Basenbildung ist, legt den Gedanken nahe, zu prüfen, ob nicht alle Ketone der Acrylsäurereihe ebenso wie die Aldehyde derselben Chinolinbasen liefern. In der That scheint dies der Fall zu sein.

Im Nachfolgenden beschreibe ich nur noch kurz die Synthese des γ -Methylchinolins, d. i. des bisher nur aus den China-Alkaloiden dargestellten Cincholepidins.

Wird Formaldehyd resp. Methylal mit Aceton gemischt und mit Salzsäure gesättigt, das Gemisch alsdann mit einer Lösung von Anilin in concentrirter Salzsäure erhitzt, so lässt sich aus dem nach dem Alkalisiren ausfallenden Basengemisch eine bei 255° siedende Chinolinbase der Formel $C_{10}H_9N$ isoliren. Nach der Analyse ihres Platindoppelsalzes und nach Krystallform und Schmelzpunkt ihres Golddoppelsalzes, pikrinsauren und chromsauren Salzes ist diese Base als identisch mit dem von Weidel, sowie von Hoogewerff und von Dorp untersuchten Cincholepidin befunden worden.

Nimmt man an, dass aus dem Formaldehyd, welchen das Methylal liefert, und aus Aceton das Methylvinylketon entsteht, so ist die Reaction folgende:



Dieser Mittheilung füge ich die Bemerkung bei, dass ich zahlreiche Versuche in Angriff genommen habe, um die Condensationsprodukte der Aldehyde mit Ketonen¹⁾ auf ihre

¹⁾ d. i. Ketone der Acrylsäurereihe.

Fähigkeit zu untersuchen, mit aromatischen Amidokörpern Chinolinbasen zu liefern. Ich bitte mir dieses Gebiet zur ungestörten Bearbeitung überlassen zu wollen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Juli 1885.

Ueber Melanurensäure;

vorläufige Mittheilung

von

M. Striegler.

Die Melanurensäure, welche zuerst von Liebig und Wöhler aus Harnstoff dargestellt wurde, später von Gabriel, Jäger, Volhard unter dem Namen Ammelid, resp. Gerhardt'sches Ammelid, beschrieben worden ist, habe ich einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Schon Jäger stellte das salzsaure und salpetersaure Salz dar, ferner Volhard Salze, in denen die Melanurensäure als Säure fungirt; freilich hat er nur die Existenz, nicht aber die Zusammensetzung solcher Salze festgestellt.

Die Melanurensäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, und zwar von der Zusammensetzung: $C_6N_8H_7M^1O_4$, und $C_6N_8H_6M_2^1O_4$. — Ob dieser Befund zu einer Verdoppelung der bisher für die Melanurensäure angenommenen Formel führt, soll zunächst unerörtert bleiben.

Genauer untersucht habe ich die entsprechenden Natrium- und Ammonsalze. Das neutrale melanurensaure Ammon ist sehr unbeständig, es bildet feine Nadeln, die schon an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers in Ammoniak und das saure Salz zerfallen. Bei 100° entweicht alles Ammoniak, und es bleibt reine Melanurensäure zurück.

Gegen sonstige Reagentien verhält sich die Melanurensäure ziemlich indifferent. Mit Fünffach-Chlorphosphor giebt sie Phosphoroxychlorid und Cyanurchlorid.

Ich werde in kürzester Zeit dieser Mittheilung einen ausführlichen Bericht folgen lassen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Juli 1885.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Mekonsäure;

von

Emil Hilsebein.



Die Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, welche in neuerer Zeit Gegenstand zahlreicher, eingehender Untersuchungen geworden ist, steht ihrer chemischen Constitution nach in naher Beziehung zu der Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$. Sie unterscheidet sich von der Chelidonsäure nur durch den Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff, ist also vermuthlich Oxy-Chelidonsäure. Bis vor kurzer Zeit war es der chemischen Forschung nicht gelungen, experimentelle Beweise für die nahen genetischen Beziehungen zwischen der Mekonsäure und der Chelidonsäure zu erbringen. Es ist das Verdienst Lieben's und Haitinger's einerseits und Ost's andererseits, diese Beziehungen festgestellt und Verbindungen aufgefunden zu haben, welche sich gleicherweise aus beiden Säuren darstellen lassen.

Ost zeigte¹⁾, dass das von Lieben und Haitinger²⁾ aus

der Ammonchelidonsäure, C_6H_3N $\begin{cases} OH \\ COOH \\ COOH \end{cases}$, durch Erhitzen ge-

wonnene Oxypyridin, $C_6H_3N.OH$, vollkommen identisch ist mit dem Oxypyridin, welches Ost aus der β -Oxypicolin-

säure, C_6H_3N $\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$, durch Erhitzen derselben über ihren

Schmelzpunkt dargestellt und welches er früher als hypothetisches Pyridon, C_6H_5NO , der Betrachtung der stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure zu Grunde gelegt hatte.

Die Komansäure, $C_6H_3O_2.COOH$, zerfällt, wie Ost³⁾ dargelegt hat, für sich erhitzt, in Kohlensäure und Pyro-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 67.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1259.

³⁾ Dies. Journ. [2] 29, 63.

130 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor

koman, $C_6H_4O_2$, einen neutralen, in Wasser leicht löslichen Körper. Dieselbe Verbindung entsteht nach Lieben und Haitinger¹⁾ aus der Chelidonsäure durch Erhitzen derselben auf 240° .

Wird die Chelidonsäure mit Basen erhitzt, so spaltet sie sich, wie zuerst Lerch²⁾ und nachher Lieben und Haitinger beobachteten, in Aceton und Oxalsäure. Nach den ausführlichen Untersuchungen Ost's³⁾ stimmt die Komansäure in ihrem Verhalten mit der Chelidonsäure vollkommen überein. Wird die wässrige Lösung des neutralen komansäuren Baryts mit Barytwasser versetzt, so fällt nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus, welcher beim Erwärmen mit überschüssigem Aetzbaryt unter Entweichen von Aceton rasch in oxalsäuren Baryt übergeht.

Es ist somit mehrfach bewiesen, dass die Chelidonsäure carboxylierte Komansäure, $C_6H_2O_2 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \right.$ ist.

Seitdem über die nahen Beziehungen der Mekonsäure zu der Chelidonsäure kein Zweifel mehr herrschen kann, liegt die Frage nahe, ob es nicht möglich sei, die eine Säure in die andere direct überzuführen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine directe Reduction der Mekonsäure zu Chelidonsäure nicht möglich ist. Wird Mekonsäure mit wässriger, bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler erhitzt, so geht sie, unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure, in Komensäure, $C_6H_4O_6$ über, welche dann ihrerseits bei weiterem Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, wie Reibstein gezeigt hat⁴⁾, einen schwarzen, schmierigen, zur Untersuchung wenig einladenden, oxalsäurehaltigen Rückstand liefert.

Der chemischen Forschung erwächst somit die Aufgabe, einen möglichst kurzen, indirecten Weg ausfindig zu machen, auf welchem von der Mekonsäure zu der Chelidonsäure zu gelangen ist. Auf einen solchen scheint die Betrachtung der

¹⁾ Wiener Monatshefte f. Chemie 5, 339—366.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 57, 293. Vergl. namentl. Wien. Mon.

³⁾ Dies. Journ. [2] 29, 63.

⁴⁾ Das. [2] 24, 292.

Constitution genannter Säuren zu leiten. Wenn in der Me-

konsäure, C_6HO_2 $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOH \\ COOH \end{array} \right.$, das Hydroxyl durch ein Atom

Chlor ersetzt, und dieses Chloratom dann durch ein Atom Wasserstoff substituirt wird, so wäre es möglich, dass Chelidonsäure resultirte.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ost unterzog ich mich der Aufgabe, mit Zugrundelegung dieser Betrachtungsweise, aus der Mekonsäure durch Behandeln mit Fünffach-Chlorphosphor ein Chlorderivat darzustellen und dieses dann auf geeignete Weise der Reduction zu unterwerfen.¹⁾

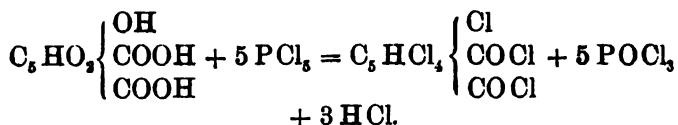
Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Mekonsäure.

Fünffach-Chlorphosphor mit feingepulverter und bei 120° entwässerter Mekonsäure in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zusammengebracht, wirkt in der Kälte und für sich nur langsam ein. Die Einwirkung erfolgt aber sofort auf Zusatz von Phosphoroxychlorid, der Retorteninhalt verflüssigt sich, und es entweichen Ströme von Salzsäuregas. Das Phosphoroxychlorid dient bei diesem Vorgange nur als Verflüssigungsmittel, auf die Mekonsäure ist es ohne Einwirkung.

Zunächst musste nun durch Versuche das Mengenverhältniss zwischen Fünffach-Chlorphosphor und Mekonsäure bestimmt werden, nach welchem die Reaction in der gewünschten Weise verläuft. Bei Anwendung von je 1, 2, 3 oder 4 Mol. Chlorphosphor auf 1 Mol. Säure wurde der Retorteninhalt in eine schwarze, zähflüssige Masse verwandelt, welche sich entweder von vornherein einer weiteren Untersuchung unzugänglich zeigte, oder bei der nachherigen Behandlung mit Wasser und Aether einen schwarzen, nicht krystallisirbaren Syrup lieferte. Die mit 5 Mol. Chlorphosphor angestellten Versuche führten zu einer krystallisirenden Verbindung. Wendet man mehr als 5 Moleküle an, so bleibt diejenige Menge Chlorphosphor, welche mehr beträgt als die den 5 Molekülen entsprechende, unverändert, und ist für den

¹⁾ Dazwischen ist es Lieben und Haitinger gelungen, Chelidonsäure durch vorsichtiges Erhitzen direct in Komansäure überzuführen.

Verlauf der Reaction ohne Einfluss. Die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf die Mekonsäure erfolgt vermuthlich nach der Gleichung:



Demnach würden nicht nur die drei Hydroxyle, davon zwei im Carboxyl, sondern auch die beiden Sauerstoffatome im Radical der Mekonsäure durch Chlor ersetzt.

80 Grm. feingepulverte, vollkommen entwässerte Mekonsäure werden mit 417 Grm. (5 Mol.) Fünffach-Chlorphosphor in einer geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zusammengebracht. Auf Zusatz von etwa 250 Grm. Phosphoroxychlorid erfolgt eine stürmische Reaction unter Wärmeentwicklung; es entweichen Ströme von Salzsäuregas, und der Retorteninhalt verflüssigt sich bis auf einen kleinen Theil, der später durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht wird. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit nach und nach weinroth und zeigt im auffallenden Lichte eine schwache, grüne Fluorescenz. Die Salzsäureentwicklung wird allmählich schwächer, und schliesslich tritt ein Punkt ein, wo die durchsichtige, dunkelrothe Lösung missfarbig braun wird.

In der Regel geschieht dies nach ein- bis anderthalbstündigem Erhitzen. Durch verschiedene Versuche liess sich feststellen, dass durch zu langes Erhitzen die Ausbeute an chlorirter Säure beträchtlich verringert wird; in einigen Fällen sogar gelang es nicht, den (schliesslich) resultirenden Syrup zum Krystallisiren zu bringen. Sobald also der Umschlag in der Färbung des Retorteninhalts erfolgt, hört man mit dem Erhitzen auf.

Das entstandene Phosphoroxychlorid wird abdestillirt, wobei man die Temperatur zweckmässig bis 140° steigen lässt. In der Retorte bleiben schliesslich etwa 100 Ccm. eines dunkelrothbraunen, zähflüssigen Liquidums zurück,

welches an feuchter Luft Salzsäuredämpfe ausgiebt. Nach längerem Stehen, namentlich in der Winterkälte, setzt sich an den Wandungen der Retorte eine dünne Kruste gelber Chlorphosphorkristalle ab, Beweis dafür, dass ein geringer Bruchtheil der angewendeten Menge Fünffach-Chlorphosphor nicht in Reaction tritt. Der zähflüssige Destillationsrückstand besteht, abgesehen von etwas beigemengtem Phosphoroxchlorid, vermuthlich aus der Verbindung $C_5HCl_5 \begin{Bmatrix} COCl \\ COCl \end{Bmatrix}$. Dieselbe muss, wie alle Säurechloride, von Wasser zersetzt werden.

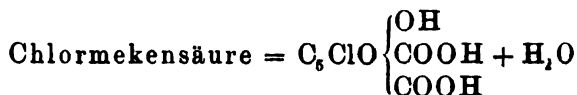
Ausführliche Versuche, welche den Zweck hatten, die Wirkungsweise von Wasser von verschiedenen Temperaturen auf das flüssige Chlorid $C_5HCl_5 \begin{Bmatrix} COCl \\ COCl \end{Bmatrix}$ zu studiren, ergaben die Nothwendigkeit der Anwendung von Eiswasser, falls eine Verbindung $C_5HClO_2 \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$, eine gechlorte Chelidonsäure, resultiren sollte. Die Zersetzung mittelst warmen Wassers verlief, wie unten dargelegt ist, in ganz anderer Weise.

Das flüssige Chlorid, in kleinen Antheilen in Eiswasser eingetragen, sammelt sich als rothgelbes Oel auf dem Boden des Gefässes an. Nach einiger Zeit tritt unter lebhafter Salzsäureentwicklung Zersetzung ein, und das Oel löst sich in dem Wasser mit rothbrauner Farbe, unter Abscheidung schwarzer, harziger Flocken. Die undurchsichtige wässrige Lösung wird nach eintägigem Stehen filtrirt und zwei- bis dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die ersten ätherischen Auszüge sind dunkelroth gefärbt und zeigen im auffallenden Licht eine prachtvolle, moosgrüne Fluorescenz; die letzten Extractionen sind hellgelb und fluoresciren nur schwach. Die abgezogene, wässrige Flüssigkeit erscheint hellroth. Sämmtliche ätherischen Auszüge werden vereinigt, und der Aether wird bis auf einen kleinen Theil abdestillirt. Der dunkle, undurchsichtige Destillationsrückstand, in flache Porzellanschalen vertheilt, nimmt nach dem Verdunsten des Aethers Syrupconsistenz an, und nach längerem Stehen, am besten über Schwefelsäure, scheiden sich aus demselben schiefwinke-

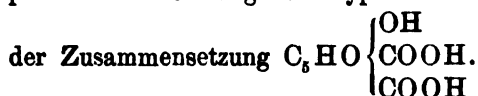
134 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor

lige, prismatische Krystalle ab mit, dem Gyps analoger, ausgezeichneter Zwillingsbildung. Wenn die Krystallausscheidung nicht mehr zunimmt, wird der überstehende Syrup abgegossen. Die Krystalle werden durch Abpressen zwischen Fließpapier möglichst von dem adhärenenden Syrup befreit und wiederholt aus absolutem Alkohol unter Zusatz eisenfreier Thierkohle umkrystallisirt. Das so erhaltene weisse Produkt, eine starke, chlorhaltige Säure, ist vollkommen rein und einheitlich.

Die Säure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser schwerer und krystallisirt hieraus in durchsichtigen, sternförmig gruppirten, schiefwinkeligen Prismen mit 1 Mol. Wasser. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid eine intensive, dunkelgrüne Färbung. Die Farbe verschwindet beim längeren Stehen, beim Kochen der Flüssigkeit geht sie in gelb über unter gleichzeitiger Abscheidung zarter, brauner Flocken. Die Säure ist nicht flüchtig, sie schmilzt bei 165° unter Schwärzung und stürmischer Gasentwicklung. Ich schlage für sie den Namen



vor, um ihren genetischen Zusammenhang mit der Mekonsäure anzudeuten, und betrachte sie als Chlorsubstitutionsprodukt der vorläufig noch hypothetischen „Mekensäure“ von



Was die Ausbeute anbetrifft, so ist sie eine wenig befriedigende; ich erhielt aus 100 Grm. Mekonsäure nur 13 Grm. reine Chlormekensäure. Die Hauptmenge der angewendeten Mekonsäure wird in den oben erwähnten schwarzen Syrup verwandelt, welcher auch nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure keine Spur von Krystallisation zeigt. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die dunkelrothe, ätherische Lösung fluorescirt grün im auffallenden Licht. Die Bildung dieses Syrups ist nicht zu vermeiden.

kann aber beschränkt werden, wenn man Sorge trägt, dass das Gemisch von Mekonsäure, Fünffach-Chlorphosphor und Phosphoroxchlorid nur kurze Zeit erhitzt wird. Von einer eingehenden Untersuchung des Syrups musste vorläufig abgesehen werden.

Analyse:

I. 0,2413 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure Nichts an Gewicht.

II. 0,2222 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,2887 Grm. CO_2 und 0,0499 Grm. H_2O .

III. 0,2825 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,8672 Grm. CO_2 und 0,0622 Grm. H_2O .

IV. 0,1838 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1105 Grm. AgCl .

V. 0,2901 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz verloren bei 110° 0,0171 Grm. H_2O .

Berechnet	Gefunden.			
für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_5 + \text{H}_2\text{O}$.	II.	III.	IV.	V.
$\text{C}_7 = 84 = 35,52 \%$	35,48	35,45	—	—
$\text{H}_5 = 5 = 2,11 \%$	2,47	2,44	—	—
$\text{Cl} = 35,5 = 15,01 \%$	—	—	14,85	—
$\text{O}_7 = 112 = —$	—	—	—	—
236,5				
$\text{H}_2\text{O} = 18 = 7,61 \%$	—	—	—	7,43

Durch die Analyse ist zunächst bewiesen, dass die als Chlormekonsäure bezeichnete Verbindung thatsächlich die empirische Zusammensetzung einer einfach gechlorten Chelidonsäure besitzt. Ihre Entstehung aus dem flüssigen, hypo-

thetischen Chlorid C_5HCl_5 $\left\{ \begin{array}{l} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{array} \right.$ denke ich mir in der

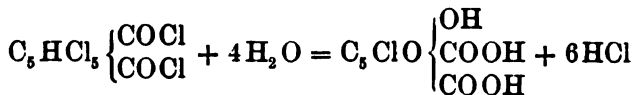
Weise erfolgt, dass beim Zerlegen desselben mit Wasser die beiden Chloratome ausserhalb des Radicals wieder durch Hydroxyl ersetzt werden; von den fünf im Radical befindlichen Atomen Chlor werden zwei durch Sauerstoff und ein drittes durch Hydroxyl substituiert, so dass zunächst die Ver-

bindung $\text{C}_5\text{HOCl}_2\text{OH}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ resultirt. Dieselbe setzt sich

im Entstehungszustande unter Abspaltung von einem Molekül

Salzsäure weiter in die Chlormekensäure $C_5ClO \begin{cases} OH \\ COOH \text{ um} \\ COOH \end{cases}$

Dieser Zersetzungs Vorgang lässt sich durch die Gleichung:



veranschaulichen.

In ganz anderer Weise erfolgt die Zersetzung des flüssigen Chlorids bei Anwendung warmen Wassers. Wird nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids der zähflüssige Retorteninhalt in kleinen Antheilen in Wasser von 70° eingetragen, so tritt fast augenblicklich Zersetzung desselben ein unter starker Salzsäureentwicklung und Abscheidung schwarzer, harziger Flocken. Nach dem Erkalten wird die filtrirte, undurchsichtige, braune, wässrige Lösung wiederholt (drei- bis viermal) mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge sind dunkelroth gefärbt und zeigen im auffallenden Lichte grüne Fluorescenz. Durch Abdestilliren des Aethers auf ein kleines Volumen gebracht, nehmen sie nach längerem Stehen Syrupconsistenz an. Aus dem Syrup scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, welche, zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, farblose, durchsichtige, zu Drusen vereinigte Prismen darstellen. In heissem Wasser sind sie leicht löslich und krystallisiren daraus mit 2 Mol. Wasser. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, mit Chlorcalcium einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Meine Vermuthung, in diesen Krystallen Oxalsäure vor mir zu haben, fand ich durch die Analyse bestätigt.

Analyse:

I. 0,2531 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0718 Grm. H_2O .

II. 0,2103 Grm. der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,2031 Grm. CO_2 und 0,0515 Grm. H_2O .

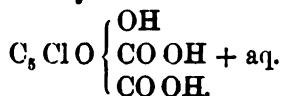
Berechnet für $C_5H_2O_4$.	Gefunden.
$C_5 = 24 = 26,67 \%$	26,34 %
$H_2 = 2 = 2,22 \%$	2,71 „
$O_4 = 64 = -$	-
90	
$H_2O = 18 = 28,56 \%$	28,37 %

Angesichts dieses überraschenden Resultates wird die Annahme an Wahrscheinlichkeit gewinnen, dass das Chlorid C_5HCl_5 $\begin{cases} COCl \\ COCl \end{cases}$ durch das heisse Wasser eine totale Zersetzung erfährt, wobei Oxalsäure entsteht.

In der Voraussetzung, dass Wasser von niedrigerer Temperatur die Bildung von Oxalsäure verhindern und das Chlorid in ein einheitliches Produkt von der Zusammensetzung einer gechlorten Chelidonsäure überführen werde, wurden mehrere Versuche mit Wasser von 30° und 20° angestellt. Das Resultat derselben war ein negatives. Die erhaltenen Verbindungen gaben zwar mit Eisenchlorid intensive, grüne Färbungen, erwiesen sich aber sämmtlich als stark oxal-säurehaltig.

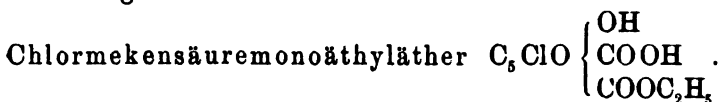
Aus diesen Versuchen ergibt sich die Nothwendigkeit, die Zerlegung des flüssigen Chlorids mit Eiswasser vorzunehmen. Das dadurch erhaltene einheitliche, als Chlormekensäure bezeichnete Produkt besitzt zwar die empirische Zusammensetzung einer Chlorchelidonsäure, kann aber, wie im Folgenden dargelegt ist, durchaus nicht als solche angesprochen werden.

Die intensive, dunkelgrüne Färbung, welche Eisenchlorid in der wässrigen Lösung der Chlormekensäure erzeugt, lässt darauf schliessen, dass letztere Hydroxyl enthält. Diese Vermuthung wird durch das Verhalten der Chlormekensäure gegen Essigsäureanhydrid bestätigt. Die Chlormekensäure ist eine zweibasische Oxysäure von der Constitution



Wenn es bis jetzt auch nur gelungen ist, den Monoäther derselben darzustellen, so beweist doch die Existenz eines

138 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor basischen Barytsalzes, mehr aber noch das Verhalten der Säure bei der trockenen Destillation die Richtigkeit dieser Auffassung.



Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure gelingt es nur, den Monoäther der Chlormekensäure darzustellen. Er krystallisirt aus Alkohol in wolligen, seideglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Beim längeren Erhitzen mit Wasser wird der Aether zersetzt in die freie Säure und Alkohol. Eisenchlorid erzeugt in der sauer reagirenden wässrigen Lösung eine schmutzig grüne Färbung, welche beim Erhitzen in eine rothe übergeht. Der Aether ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Er schmilzt unzersetzt bei 148° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt er unter partieller Zersetzung in kleinen, durchsichtigen, glänzenden, monoklinen Prismen. Alle Versuche, in den Chlormekensäuremonoäthyläther ein zweites Aethyl einzuführen, waren erfolglos.

Analyse:

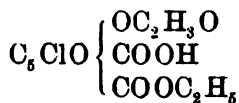
I. 0,8052 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,4852 Grm. CO₂ und 0,0912 Grm. H₂O.

II. 0,3067 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,4891 Grm. CO₂ und 0,0908 Grm. H₂O.

III. 0,2492 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben, mit Aetzkali geglüht, 0,1403 Grm. Ag Cl.

Berechnet für C ₅ H ₇ ClO ₆ .	Gefunden.		
	I.	II.	III.
C ₅ = 108 = 43,81 %	43,35	43,49	—
H ₇ = 7 = 2,84 „	3,31	3,29	—
Cl = 35,5 = 14,40 „	—	—	14,27
O ₆ = 96 = —	—	—	—
<hr/> 246,5			

Acetyl-Chlormekensäureäthyläther:



wird erhalten durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100°. Nach dem Abdampfen und längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisirt er in feinen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 70° unzersetzt schmelzen und nach dem Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarren. Die Acetylverbindung ist in Wasser schwer löslich, mit Wasser erhitzt, spaltet sie Essigsäure ab, was an der alsbald auftretenden intensiven, dunkelgrünen Eisenreaction zu erkennen ist. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Analyse:

0,3345 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,5554 Grm. CO₂ und 0,1101 Grm. H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₉ ClO ₇ .	Gefunden.
C ₁₁ = 182 = 45,72 %	45,43
H ₉ = 9 = 3,12 „	3,65
Cl = 35,5 = —	—
O ₇ = 112 = —	—
238,5	

Saurer chlormekensäurer Baryt, C₅ClO $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOBa^{1/2}, \\ COOH \end{array} \right.$

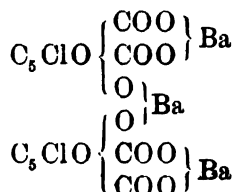
fällt beim Versetzen der concentrirten wässrigen Lösung der Chlormekensäure mit Barytwasser in der Kälte in zu Warzen vereinigten, glänzenden Prismen aus. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und krystallisirt daraus in zolllangen, feinen Prismen ohne Wasser.

Analyse:

0,4584 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,1850 Grm. BaSO₄. Ba = 23,78 %.

Berechnet für C₁₄H₄BaCl₂O₁₂: Ba = 23,95 %.

Basisch chlormekensaurer Baryt,



Wird die zum Sieden erhitzte wässrige Lösung des sauren Barytsalzes mit überschüssigem Barytwasser versetzt, so scheidet sich ein gelblich weisses, in Wasser vollkommen unlösliches, krystallinisches Pulver aus, das basische Barytsalz der Chlormekensäure.

Analyse:

0,2982 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,2477 Grm. BaSO₄. Ba = 48,88 %.

Berechnet für C₁₄Cl₂Ba₃O₁₂: Ba = 48,69 %.

Pyrochlormekensäure,



Zwei Gramm reine, bei 110° entwässerte Chlormekensäure werden in einer kleinen Retorte im Oelbade der trockenen Destillation unterworfen. Die Säure schmilzt bei 165° unter starker Bräunung und Abspaltung von Kohlensäure. Von 180° an beginnen sich in dem Retortenhalse lange, zum Theil schwach roth gefärbte Nadeln abzusetzen, welche unter dem Mikroskop federfahnenartig gestreift erscheinen. Sobald die Temperatur 240° erreicht hat, hört man mit dem Erhitzen auf. In der Retorte bleibt nur wenig Kohle zurück; ein flüssiges Destillat wird nicht erhalten. Das Destillationsprodukt, welches vollkommen frei von Oxalsäure ist, löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt, nach Zusatz von eisenfreier Thierkohle, aus der alkoholischen Lösung in zolllangen, schwach gelb gefärbten, schief winkligen Prismen von eigenthümlichem Geruch. In Wasser ist es schwer löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Prismen mit 1 Mol. Wasser. Seine wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt, wie die Chlormekensäure, mit Eisen-

chlorid eine dunkelgrüne Färbung, welche beim Stehen an der Luft verschwindet.

Die so erhaltene Säure, welche ich mit dem Namen „Pyrochlormekensäure“ belege, ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; sie schmilzt bei 174° , merkwürdigerweise also bei einer höheren Temperatur, als die Verbindung, aus welcher sie entstanden ist. Lässt man einen Tropfen der alkoholischen Lösung auf der Haut verdunsten, so färbt sie diese schwach roth. Aus 100 Grm. Chlormekensäure erhält man etwa 35 Grm. reine Pyrosäure (berechnet 60 Proc.). Die Ausbeute an letzterer wird beträchtlich grösser (45—50 Proc.), wenn man die Destillation im Kohlensäurestrom vornimmt.

Analyse:

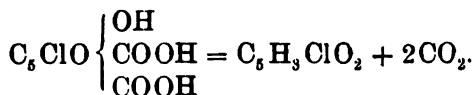
I. 0,2295 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3372 Grm. CO_2 und 0,0756 Grm. H_2O .

II. 0,4858 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,4165 Grm. AgCl .

Berechnet	Gefunden.	
für $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.	I.	II.
$\text{C}_5 = 60 = 40,40 \%$	40,07	—
$\text{H}_3 = 5 = 3,36 \%$	3,66	—
$\text{Cl} = 35,5 = 23,91 \%$	—	23,86
$\text{O}_3 = 48$		
148,5		
$\text{H}_2\text{O} = 18 = 12,12 \%$		

Eine Krystallwasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist.

Die Entstehung der Pyrochlormekensäure aus der Chlormekensäure bei der trockenen Destillation erklärt sich einfach durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure:



Bemerkenswerth ist, dass, wenn in der Pyrochlormekensäure das Chloratom durch ein Atom Wasserstoff substituirt

142 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor wird, eine mit dem Pyrokoman¹⁾, $C_5H_4O_2$, isomere Verbindung hervorgeht, welche jedoch vermuthlich zum Unterschied von diesem eine Säure ist; das Pyrokoman ist ein vollkommen neutraler Körper.

Pyrochlormekensaurer Kalk, $(C_5H_2ClO)_2O_2Ca$, fällt beim Neutralisiren der wässrigen Lösung der Pyrochlormekensäure mit kohlenurem Kalk in warzenförmig gruppirten Nadeln nieder. Er ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen, durchsichtigen Nadeln ohne Wasser. Ueber 110° erhitzt, zersetzt er sich unter Abspaltung von Kohlensäure.

Analyse:

0,3528 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,1604 Grm. $CaSO_4$; $Ca = 13,12\%$.

Berechnet für $(C_5H_2Cl_2O_2)_2Ca$: $Ca = 13,37\%$.

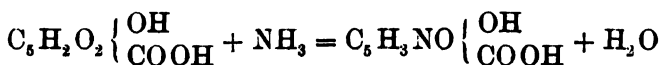
Einwirkung von Ammoniak auf Chlormekensäure.

Wird die wässrige Lösung der Chlormekensäure mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und an der Luft stehen gelassen, so färbt sie sich nach einiger Zeit prachtvoll rosa. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Essigsäure, erscheint aber wieder nach dem Neutralisiren mit Ammoniak. Diese schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Einwirkung des Ammoniaks giebt zu der Vermuthung Anlass, dass die Chlormekensäure durch Ammoniak mit ebenso grosser Leichtigkeit wie die Komensäure, Komensäure, Chelidonsäure und Cumalinsäure in eine stickstoffhaltige Säure, in ein Pyridinderivat, übergeführt werde.

Die Komensäure, $C_6H_4O_5$, welche aus der Mekensäure durch Kochen mit Salzsäure, unter Abgabe von 1 Mol. Kohlensäure entsteht, geht, wie schon How²⁾ im Jahre 1851 beobachtet hatte, durch Kochen mit Ammoniak in Komaminsäure über:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 63.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 80, 65.

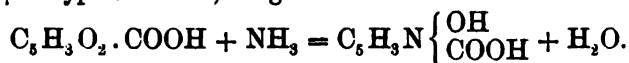


eine einbasische Oxysäure, welche nach den Untersuchungen Ost's¹⁾ eine Dioxypyridincarbonensäure und zwar Dioxypicolinsäure, $\text{C}_5\text{H}_2\text{N} \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$, ist.

Analog der Komensäure wird die Komansäure,

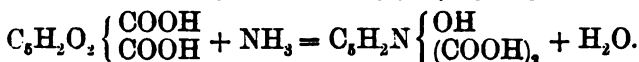


durch Ammoniak mit der grössten Leichtigkeit in eine stickstoffhaltige Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$, in die β -Oxypicolinsäure, umgewandelt.



Die Umwandlung erfolgt schon durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade.²⁾

Aus der carboxylirten Komansäure, der Chelidonsäure, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{COOH})_2$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak die von Lerch als Chelidammsäure bezeichnete, von Lieben und Haitinger als Oxypyridindicarbonensäure erkannte stickstoffhaltige Verbindung³⁾ $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_5$:



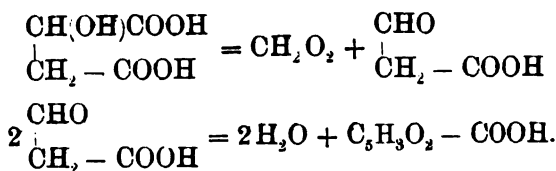
Es muss noch eine Säure erwähnt werden, welche, in neuerer Zeit aufgefunden, mit der Mekonsäure und der Chelidonsäure sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch ihrer Eigenschaften, besonders ihres Verhaltens gegen Ammoniak, grosse Aehnlichkeit besitzt. Es ist dies die von Pechmann⁴⁾ entdeckte und näher untersuchte, mit der Komansäure isomere, Cumalinsäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{COOH}$, welche aus der Aepfelsäure durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure entsteht. Die Aepfelsäure wird, wie Pechmann annimmt, dabei in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure gespalten, der im statu nasc. sich weiter zu Cumalinsäure condensirt:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 58.

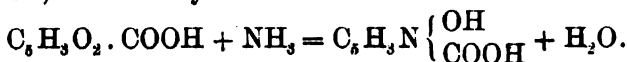
²⁾ Ost, das. S. 64.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1259.

⁴⁾ Das. 15, 2384.



Wie die Chelidonsäure und die Säuren der Mekonsäuregruppe lässt sich auch die Cumalinsäure als Derivat eines Atomkomplexes $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ betrachten. Die Cumalinsäure nimmt unter der Einwirkung von wässrigem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich die Elemente des Ammoniaks auf und geht, unter Austritt von Wasser, in eine Oxynicotinsäure über:



Die Untersuchungen über das Verhalten der Chlormekonsäure gegen Ammoniak lieferten, je nach der Menge und Concentration der angewendeten Ammoniakflüssigkeit und der Temperatur, bei welcher die Reactionen erfolgten, verschiedene Resultate. Hervorzuheben sind zunächst die Versuche mit überschüssiger concentrirtester Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Chlormekonsäure löst sich leicht in conc. wässrigem Ammoniak auf. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit hellroth, dunkelroth, violett, schliesslich intensiv dunkelblau und zeigt im auffallenden Licht eine schwache, rothe Fluorescenz. Nach 24stündigem Stehen wird sie mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wobei die blaue Farbe in eine dunkelrothe übergeht. Gleichzeitig scheidet sich ein feiner Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein blauschwarzes Pulver darstellt und beim Drücken mit einem Glasstab grünen Metallglanz annimmt.

Dieses Pulver löst sich schwer in Wasser, dagegen ausserordentlich leicht in verdünnten, wässrigen Alkalien und in Ammoniak mit intensiver, prachtvoll blauer Farbe. Die geringste Menge, ein Körnchen, dieses Farbstoffes reicht hin, um ein Liter Wasser, welches man durch ein paar Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht hat, sofort schön

blau zu färben. Beim Kochen der alkalischen Lösung geht die Farbe in violett über und verschwindet schliesslich ganz. Dieser stickstoffhaltige, blaue Farbstoff, den ich als:

„Mekenblau“

bezeichnen will, ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol vollkommen unlöslich. Aus alkalischen Lösungen wird er durch Salzsäure unverändert ausgefällt.

Wird das salzsaure Filtrat vom Mekenblau wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers, neben wenig unveränderter Chlormekensäure ein dunkelrothes, stickstoffhaltiges Pulver zurück, das

„Mekenroth“,

welches in Alkohol schwer, in verdünnten Säuren leicht, mit schöner rother Farbe löslich ist und beim Drücken mit einem harten Gegenstand cantharidenglänzend wird.

Meine Versuche, die beiden, als Mekenblau und Mekenroth bezeichneten Farbstoffe, in welche die Hauptmenge der Chlormekensäure durch Ammoniak übergeführt wird, krystallisirt zu erhalten, misslangen.

Löst man die Chlormekensäure in wenig Wasser und setzt Ammoniak zu bis zur eben beginnenden alkalischen Reaction, so scheiden sich nach längerem Stehen aus der braunen Lösung lange, feine, glänzende Nadeln ab, welche in Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen damit zersetzt werden. Wird die salzsaure, wässrige Lösung derselben mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt der ätherische Auszug nach dem Abdestilliren des Aethers die ganze Menge der angewendeten Chlormekensäure. Die glänzenden Nadeln sind demnach vermuthlich das neutrale Ammonsalz der Chlormekensäure.

Ueber den Einfluss der Wärme auf den Verlauf der Reaction geben folgende Versuche Aufschluss. Erwärmt man die Chlormekensäure 4—5 Stunden lang mit überschüssigem, conc. wässrigem Ammoniak auf 60°, so erhält man eine dunkelviolette Lösung. Salzsäure scheidet aus derselben einen flockigen Niederschlag ab, welcher, getrocknet, ein braunes Pulver darstellt. Dieses Pulver ist stickstoffhaltig

und löst sich in wässrigen Alkalien und in Ammoniak mit violetter Farbe, wird aber daraus durch Säuren nicht unverändert ausgefällt, sondern zerstört. Auch bei diesem Versuche war eine Menge Chlormekensäure unverändert geblieben.

Bei Anwendung höherer Temperaturen, schon bei anhaltendem Erhitzen auf 100° , wird die Chlormekensäure durch Ammoniak vollständig zerstört. Verdampft man die schwarze, ammoniakalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockene, löst den Trockenrückstand in Wasser auf, so scheidet Salzsäure aus dieser Lösung einen flockigen, schwarzen Niederschlag ab, welcher getrocknet ein kohliges, abfärbendes Pulver darstellt.

Diesen Untersuchungen zufolge scheint die Chlormekensäure nicht im Stande zu sein, wie die Verbindungen der Mekonsäuregruppe, Pyridinderivate zu bilden; es fehlt ihr ein Radikalsauerstoffatom.

Reduction der Chlormekensäure.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ergab nichts Natriumamalgam in saurer Lösung bewirkt Anlagerung von Wasserstoff, aber keine Substitution des Chloratoms; es scheint eine

Dihydrochlormekensäure, C_5H_3ClO $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOH, \\ COOH \end{array} \right.$
zu entstehen.

Die conc. wässrige Lösung der Chlormekensäure wird unter Abkühlung mit der berechneten Menge Natriumamalgam ($4\frac{1}{2}$ Prc.) versetzt. Die Einwirkung erfolgt in saurer Lösung. Nach Beendigung derselben wird die vom Quecksilber abgessene Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt (3—4 mal). Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbe, fadenziehende Masse. Aus der alkoholischen Lösung derselben krystallisiren, nach Zusatz von Thierkohle, monokline, zu Rosetten gruppirte Prismen aus, welche schöne Zwillingbildungen zeigen. Die wässrige Lösung derselben

reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung. Die Säure enthält kein Krystallwasser und schmilzt unter partieller Zersetzung bei 145° . Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser ist sie schwerer löslich als die Chlormekensäure, mit welcher sie in ihrem übrigen Verhalten vollkommen übereinstimmt.

Analyse:

I. 0,2528 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Subst. gaben 0,3501 Grm. CO_2 u. 0,0571 Grm. H_2O .

II. 0,2132 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_6$.	Gefunden.
$\text{C}_7 = 84 = 38,09 \%$	37,76 %
$\text{H}_5 = 5 = 2,27 \%$	2,49 %
$\text{Cl} = 35,5 = 16,09 \%$	
$\text{O}_6 = 96$	
220,5	

Wässrige, bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure wirkt auf die Chlormekensäure nicht ein. Fein gepulverte Chlormekensäure wurde mit der zur Reduktion nöthigen Menge Jodwasserstoffsäure, deren Siedepunkt bei 127° lag, längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit schied sich an den kälteren Theilen innerhalb des Kühlers eine geringe Menge Jod ab, welche trotz des beständigen Erhitzens der Flüssigkeit nicht zunahm. Alsdann wurde die Jodwasserstoffsäure zum Theil abdestillirt und versucht, das in der zurückbleibenden Jodwasserstoffsäure enthaltene Jod mit Wasserdämpfen abzudestilliren, wobei nur sehr geringe Mengen Jod übergingen. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde abgedampft; der Rückstand enthielt fast die ganze Menge der angewendeten Chlormekensäure.

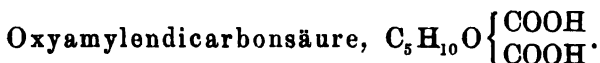
Die Substitution des Chloratoms in der Chlormekensäure durch Wasserstoff erfolgt dagegen leicht und schon bei 100° mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure. Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure bleibt jedoch nicht bloss auf den Ersatz dieses Chloratoms durch Wasserstoff beschränkt, sie ist eine weitergehende: das Hydroxyl wird durch Wasserstoff substituirte, und ausserdem werden 8 Atome Wasser-

148 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor
 stoff zugeführt, so dass eine Verbindung resultirt von der
 Zusammensetzung $C_7H_{12}O_5$, welche, wie unten dargelegt ist,
 als eine Oxyamylendicarbonensäure, $C_5H_{10}O \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$,
 betrachtet werden muss.

Alle Versuche, diese beträchtliche Addition von Was-
 serstoff durch Anwendung verschiedener Mengen Jodwasser-
 stoffsäure und bei unter 100° liegenden Temperaturen zu
 vermeiden und einfache Reduktion der Chlormekensäure zu
 einer Säure $C_5HO \begin{cases} OH \\ (COOH)_2 \end{cases}$ herbeizuführen, waren ver-
 geblich.

Wird Chlormekensäure mit der 4—5fachen der theo-
 retischen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure im zuge-
 schmolzenen Rohr eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt,
 so ist die Hauptmenge der Substanz unverändert geblieben,
 wie die Form der Krystalle und die dunkelgrüne Färbung,
 welche Eisenchlorid in der wässrigen Lösung erzeugt, er-
 kennen lassen.

Bei zweistündigem Erhitzen zeigt sich noch ein kleiner
 Theil nicht reducirt; erst nach vierstündigem Erhitzen im
 Wasserbade ist alle Säure vollständig in die neue Ver-
 bindung übergeführt.



Je 2 Grm. Chlormekensäure werden mit der 4—5fachen
 der berechneten Menge conc. rauchender Jodwasserstoffsäure
 (12—14 Grm.) 4 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr
 auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen der überschüssigen
 Jodwasserstoffsäure und nach Entfernung des ausgeschie-
 denen Jods im Dampfstrom krystallisiren aus der stark ein-
 gedampften Lösung harte, spießförmige Krystalle, die man
 nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein erhält.
 Der Reduktionsprocess verläuft befriedigend; ich erhielt aus
 20 Grm. Chlormekensäure 8 Grm. der reinen Verbindung
 (berechnet 14 Grm.)

Analyse:

I. 0,2534 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure nichts an Gewicht.

II. 0,2534 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 110° nichts an Gewicht.

III. 0,2381 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,4122 Grm. CO₂ und 0,1527 Grm. H₂O.

IV. 0,3755 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,6595 Grm. CO₂ und 0,2406 Grm. H₂O.

Berechnet	Gefunden.	
für C ₇ H ₁₂ O ₈ .	III.	IV.
C, = 84 = 47,73 %	47,21	47,91
H ₁₂ = 12 = 6,82 „	7,12	7,11
O ₈ = 80		
176		

Die Oxyamylendicarbonensäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in harten, durchsichtigen, farblosen, spießförmigen Krystallen ohne Wasser. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer, mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. In Alkohol und Aether ist die Säure ziemlich leicht löslich und krystallisirt hieraus in feinen, rosettenförmig gruppirten Nadeln; in Chloroform und Benzol ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 149° und erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in feinen, gefiederten Spiessen. Von Ammoniak wird sie weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen.

Wird die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt, so fällt ein feines, weisses, krystallinisches Pulver nieder, das neutrale

Oxyamylendicarbonsaure Silber, C₇H₁₀O $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOAg} \\ \text{COOAg} \end{array} \right.$,

welches sich am Licht langsam schwärzt und in Wasser vollkommen unlöslich ist. In Ammoniak ist es leicht löslich und wird daraus durch Salpetersäure nicht gefällt. Beim Kochen mit Alkalien wird es zersetzt unter Abscheidung von Silberoxyd. Es löst sich mit Leichtigkeit in Cyankaliumlösung und bildet damit ein in Wasser leicht lös-

150 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphorliches, daraus in langen, gerieften Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

Analyse:

0,1956 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben, im Tiegel gegläht, 0,1081 Grm. metallisches Ag; Ag = 55,22 %.

Berechnet für $C_7H_{10}O_5Ag_2 = 55,39\%$.

Die Bildung dieses in Wasser vollkommen unlöslichen Silbersalzes ist charakteristisch für die Oxyamylendicarbon-säure und eignet sich vortrefflich zum Nachweis geringer Mengen der Säure. Auch in sehr verdünnten Lösungen erzeugt salpetersaures Silber noch eine starke Trübung welche auf Zusatz von Ammoniak verschwindet.

Das neutrale Kalk- oder Barytsalz der Oxyamylendi-carbonsäure erhält man durch Neutralisiren der Säure mit kohlen-saurem Kalk oder Baryt in kleinen, farblosen, wasser-freien Prismen, welche in Wasser sehr schwer löslich sind.

Oxyamylendicarbon-säureäther, $C_6H_{10}O \left\{ \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} \right.$,

wird erhalten, indem man die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas sättigt und destillirt. Das von 200° au Uebergehende wird gesondert aufgefangen und wiederholt rectificirt. Der Aether ist eine mit Wasser nicht mischbare, in Alkohol und Aether leicht lösliche, farblose, dickliche Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch, welche gegen 250° siedet.

Analyse:

0,1959 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4060 Grm. CO₂ und 0,1539 Grm. H₂O.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_6$.	Gefunden.
C ₁₁ = 132 = 56,89 %	56,52 %
H ₂₀ = 20 = 8,62 „	8,73 „
O ₆ = 80	

Die Frage liegt nahe, ob es nicht möglich sei, auch das Radikalsauerstoffatom in der Chlormekensäure oder das

Hydroxyl in der Oxyamylicarbonsäure C_5H_9 $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOH \\ COOH \end{array} \right.$

durch Wasserstoff zu substituiren und so zu einer Amylicarbonsäure $C_5H_{10}(COOH)_2$ zu gelangen. Rauchende Jodwasserstoffsäure mit feingepulverter Chlormekensäure im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 150° und 200° erhitzt, bewirkt nur Bildung der Oxyamylicarbonsäure. Bei Temperaturen von 250° — 270° scheint eine vollständige Zersetzung der Chlormekensäure unter Bildung flüchtiger Kohlenwasserstoffe stattzufinden; es gelang nicht, ein festes Produkt zu isoliren.

Die Versuche, die Oxyamylicarbonsäure selbst durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr zu reduciren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° und 200° zeigte sich die Hauptmenge der Oxyamylicarbonsäure noch vollständig unverändert. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure erfolgte erst bei 250° . Vermuthlich erfährt die Oxyamylicarbonsäure bei dieser Temperatur eine tiefgreifende Zersetzung; wenigstens glückte es nicht, aus ihr eine feste Verbindung zu erhalten.

Destillation der Oxyamylicarbonsäure mit Aetzkalk.

Erhitzt man die Oxyamylicarbonsäure in einer Retorte mit der doppelten Gewichtsmenge Aetzkalk, so erhält man eine geringe Menge einer gelblichen, flüchtigen, mit Wasser nicht mischbaren und specifisch leichteren Flüssigkeit von schwach fuseligem und zugleich etwas acetonartigem Geruch, welche mit Chlorcalcium eine durch Wasser zersetzbare, krystallinische Verbindung eingeht. Die Ausbeute ist eine sehr geringe; 6 Grm. Säure geben nur 0,8 Grm. unreines Destillat. Nach zweimaliger Rektifikation aus einem kleinen Siedekölbchen siedete die farblose, schwach fuselig riechende Flüssigkeit ziemlich constant bei 129° — 130° . Der Siedepunkt liess sich wegen der geringen Ausbeute an reinem Destillat nicht scharf feststellen.

Meine Vermuthung, in diesem Produkt einen

Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$,

vor mir zu haben, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse:

0,2241 Grm. der zwischen 122° und 130° siedenden Flüssigkeit gaben 0,5568 Grm. CO_2 und 0,2830 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_5H_{12}O$.	Gefunden.
$C_5 = 60 = 68,19 \%$	67,78 %
$H_{12} = 12 = 13,69 \%$	14,01 „
$O = 16$	

88

Von einer Beantwortung der Frage, welcher von den bekannten Amylalkoholen aus der Oxyamylendicarbonsäure durch Destillation mit Aetzkalk hervorgeht, musste wegen der geringen Menge sowohl des Destillats als auch der zur Verfügung stehenden Säure abgesehen werden. Indessen kann es nach der durch die Analyse festgestellten Zusammensetzung dieser Verbindung keinem Zweifel unterliegen, dass bei diesem Process ein Amylalkohol entsteht.

Die Untersuchung der Oxyamylendicarbonsäure hat den interessanten Zusammenhang der Mekonsäure mit einem Amylalkohol ergeben, hat vor allen Dingen gezeigt, wie man von der Mekonsäure zu einer gesättigten Verbindung gelangt, was bis jetzt nicht gelungen war. Für die Chelidonsäure ist vor einiger Zeit von Lieben und Haitinger¹⁾ der Zusammenhang mit einer gesättigten Verbindung nachgewiesen worden. Die aus der Chelidonsäure durch Behandeln mit Zink und Eisessig hervorgehende Hydrochelidonsäure, $C_7H_{10}O_5$, wird durch Erhitzen mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 200° — 210° zu, wahrscheinlich normaler, Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, reducirt. Dieselbe Pimelinsäure wird auch direkt aus der Chelidonsäure durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° — 210° erhalten.

¹⁾ Wiener Monatshefte f. Chemie 5, 339—366.

Wenn sich auch meine in der Einleitung ausgesprochenen Voraussetzungen nicht bestätigt haben und es mir nicht gelungen ist, die Mekonsäure durch Behandeln mit Fünffach-Chlorphosphor und Zerlegen des entstehenden Chlorids mit Wasser in eine gechlorte Chelidonsäure überzuführen, so hoffe ich doch, durch diese Arbeit einiges Neue und Interessante gefunden zu haben, welches für die genaue Kenntniss und Charakterisirung der Mekonsäure von Nutzen sein wird.

Hannover, im Mai 1835.

Ueber das Oxykomazin, $C_{10}H_7N_3O$;

von

Franz Krippendorff.

Nachdem es Hrn. Prof. Ost gelungen war, die Komenaminsäure als eine Dioxypyridincarbonensäure zu characterisiren¹⁾, schien ihm das Ammonsalz dieser Säure ein geeignetes Mittel zu bieten, um, nach Analogie der Entstehung des Pyrrols aus schleimsaurem Ammon, zu stickstoffreicheren Derivaten des Pyridins zu gelangen. Diese Annahme bestätigte sich in der That: durch Erhitzen des komenaminsauren Ammons bildet sich eine stickstoffreiche, feste Base, deren Untersuchung ich auf Anregung des Hrn. Dr. Ost unternahm.

Ausführung der Destillation.

Das reine, fein gepulverte und bei 120° von seinem Krystallwasser befreite komenaminsaure Ammon wurde zu je 25 Grm. in Retorten von ca. 200 Com. Inhalt thunlichst schnell erhitzt. (Bei Anwendung grösserer Mengen verringerte sich die Ausbeute, wegen der leichten Zerstorbarkeit des Productes durch die Hitze, beträchtlich). Der weite und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 58.

lange Hals der Retorte führte bis auf den Boden eines geräumigen, durch Wasser gut gekühlten Kolbens.

Bei ca. 360° trat die Zersetzung des kochenaminsäuren Ammons unter Schwärzung und scheinbarem heftigen Sieden ein. Die sich in Strömen entwickelnden Gase condensirten sich zum grossen Theil in dem Kolben zu einer hellgelben, anscheinend amorphen Masse, welche sich auch bereits im Retortenhalse in solcher Menge als klebriges Harz absetzte, dass leicht Verstopfung eintreten konnte. An den erhitzt gewesenen Retortenwandungen bildeten sich beim Erkalten äusserst zierliche, centrisch angeordnete Krystallaggregate des Destillationsproductes — einer Base.

Neben dieser Base enthielt das Destillat noch viel kohlen-saures Ammon. Ausserdem entwichen erhebliche Mengen pyrrolartig riechender, nicht verdichtbarer empyreumatischer Dämpfe. Am Boden der Retorte blieb schliesslich eine starke Schicht einer glänzenden Kohle zurück, aus welcher sich durch Digeriren mit Salzsäure noch eine ziemliche Menge derselben Basis ausziehen liess.

Weil augenscheinlich das Destillationsproduct durch längeres Verweilen in der heissen Retorte weitere Zersetzung erlitt, so wurde im Kohlensäurestrom und unter vermindertem Luftdruck gearbeitet. Die Mündung der die Kohlensäure in die tubulirte Retorte leitenden Glasröhre wurde nach oben gebogen, um eine Verstäubung des unzersetzten Salzes zu verhüten. Der Luftdruck in der Retorte konnte, namentlich gegen Ende der Destillation, nicht weiter, als auf ca. 36 Mm. Quecksilberdruck vermindert werden, da sonst, selbst bei starkwandigen Retorten, der glühend gewordene Boden der Retorte unter Explosion eingedrückt wurde.

Zwischen Retorte und Vorlage wurde ein sehr weiter Liebig'scher Kühler eingeschaltet; die daraus abziehenden Gase leitete ich durch drei mit verdünnter Salzsäure beschickte Waschflaschen. Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln entzogen sich immer noch geringe Mengen der Base der Condensation.

Der gelb gefärbte Inhalt des Kühlers, der Vorlagen und der Retortenhälse wurde nun zunächst in verdünnter Salz-

säure gelöst, was unter starkem Aufbrausen, — von dem in reichlicher Menge vorhandenem kohlensauren Ammon herührend — sehr leicht und vollständig von statten ging. Die filtrirte Lösung wurde durch Eindampfen von der überschüssigen Salzsäure befreit, der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen, und diese braungelb gefärbte Lösung längere Zeit unter Zusatz von Thierkohle gekocht, wodurch sie hellgelb wurde.

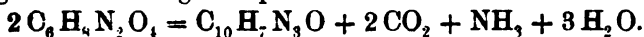
Die hierauf von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Ammoniak in geringem Ueberschuss einen dicken, äusserst voluminösen, amorphen, hellbraunen Brei aus, welcher, durch Absaugen und Auswaschen von den Mutterlaugen befreit, die neue Base bereits ziemlich rein darstellt.

Durch zweimal wiederholtes Umwandeln derselben in ihr salzsaures Salz und Wiederausfällen aus ihrer Salzlösung durch Ammoniak, sowie durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren der durch längeres Auswaschen mit heissem Wasser sorgfältig vom Chlorammonium befreiten Base aus Alkohol wurde sie zur Analyse brauchbar erhalten.

Was die Ausbeute anbetrifft, so erhielt ich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck 6,25%, mit Luftverdünnung und im Kohlensäurestrom 10,2% der angewandten Menge kolenaminsauren Ammons an reiner Basis. (Die nach der unten mitgetheilten Zersetzungsgleichung berechnete Ausbeute sollte 53,8% betragen).

Bessere Resultate erwartend durch gleichmässiges, nicht weit über die Entstehungstemperatur der neuen Verbindung gesteigertes Erhitzen, nahm ich probeweise die Destillation im Bleibade und im Schwefelsäurebade vor. Bei der ersteren Methode trat jedoch eine noch weit bedeutendere Verkohlung ein, als beim directen Erhitzen; die letztere aber war wegen Unvollständigkeit der Zersetzung des kolenaminsauren Ammons nicht verwerthbar.

Die neue Basis hat die Zusammensetzung $C_{10}H_7N_3O$. Ihre Bildung aus dem kolenaminsauren Ammon wird durch folgende Gleichung interpretirt:



Um sowohl an die Herkunft der Base als auch an ihren Stickstoff- und Sauerstoffgehalt zu erinnern, schlage ich für dieselbe den Namen Oxykomazin vor, indem ich den Namen Komazin für die hypothetische Verbindung $C_{10}H_7N_3$ reservire.

Oxykomazin, $C_{10}H_7N_3O$.

Oxykomazin ist in Wasser, wie auch in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff fast unlöslich; 1 Lit. Wasser löst bei 20° nur etwa 0,035 Grm. der Base, siedendes Wasser etwas mehr, so dass es davon schwach alkalische Reaction und eine geringe grünliche Fluorescenz annimmt.

Viel leichter löslich ist Oxykomazin in Alkohol, und zwar mit weingelber Farbe und schwach blavioletter Fluorescenz; aus heissem Alkohol erhält man es beim Erkalten sehr gut krystallisirt in farblosen, langen, vierseitigen Prismen mit schiefer, rhombischer Endfläche; die Lösung reagirt deutlich alkalisch. Aeusserst leicht wird Oxykomazin gelöst von allen Säuren unter Bildung gelber, meist gut krystallisirender Salze, in denen es als zweisäurige Base fungirt. Diese zeigen sämmtlich in verdünnten wässrigen Lösungen eine schön hellgrüne, in sehr stark sauren Lösungen eine prächtig azurblaue Fluorescenz. Die Ursache dieser Farbenänderung bei Zusatz von überschüssiger Säure liegt zweifelsohne in der Entstehung saurer Salze des Oxykomazins, vielleicht mit drei Säuremolekülen, entsprechend den drei Stickstoffatomen der Base. Durch Zusatz von Wasser geht die blaue Fluorescenz unter Rückbildung der normalen Salze wieder in die grüne über. Die Fluorescenz des Oxykomazins ist noch in den verdünntesten Lösungen so intensiv, dass sie als sicherstes Reagens auf die Base dienen kann. Man bringt die Farbenerscheinungen besonders schön dadurch hervor, dass man durch eine Loupe convergent gemachtes, directes Sonnenlicht in die Flüssigkeit fallen lässt. Der eindringende Lichtkegel zeigt noch Spuren von Oxykomazin durch seine Färbung an.

Aus seinen Salzlösungen wird Oxykomazin durch kautische oder kohlen saure Alkalien, wie auch durch Ammoniak leicht gefällt, und zwar ist der entstehende, schneeweisse

Niederschlag anfangs gallertartig amorph und vielleicht wasserhaltig. In diesem Zustande ist die Basis höchst voluminös, so dass sie, wenn die Salzlösung einigermaassen concentrirt war, die ganze Masse momentan zum Erstarren bringt. Nach und nach, besonders beim Umrühren, wird die Gallerte fein krystallinisch und besteht dann aus wasserfreien, verfilzten Nadelchen, von derselben Gestalt, wie die aus Alkohol erhaltenen Krystalle. Aus siedenden Lösungen schlagen stärkere Basen das Oxykomazin sofort in der krystallinischen Modification nieder.

Ein kohlsaures Salz des Oxykomazins konnte nicht erhalten werden; doch wird die Base von kohlsäurereichem Wasser in nicht unbedeutender Menge gelöst; schon beim längeren Stehen an der Luft, schneller beim Erhitzen fällt aber aus dieser Lösung Oxykomazin unverändert, in Nadelchen krystallisirt, wieder aus.

Wie von Säuren wird Oxykomazin auch von den kaustischen Alkalien, besonders in der Hitze, in reichlicher Menge gelöst, und zwar zeigen diese hellgelben Lösungen im auffallenden Lichte eine bläuliche Fluorescenz. Aus einer heiss gesättigten Lösung von Oxykomazin in mässig concentrirter Kali- oder Natronlauge scheidet es sich beim Erkalten unverändert und wasserfrei in der schon mehrfach erwähnten Krystallform aus; ebenso wird es der Lösung in kaustischen Alkalien durch Einleiten von Kohlensäure grösstentheils entzogen. Von wässrigem Ammoniak wird Oxykomazin in der Kälte nur ganz unerheblich gelöst, etwas mehr beim Erhitzen.

Eine optische Aktivität des Oxykomazins konnte weder in einer alkoholischen, noch in einer sauer oder alkalisch wässrigen Lösung nachgewiesen werden.

Oxykomazin verträgt Erhitzen bis auf etwa 340° ohne Veränderung. Bei noch mehr gesteigerter Temperatur schmilzt es zunächst, nach vorheriger Gelbfärbung, bei ca. 360°; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu strahligen, centrisch angeordneten Nadeln. Bei noch höherem Erhitzen sublimirt Oxykomazin theilweise unzersetzt in farblosen, vierseitigen, langen Prismen von ausgezeichnetem Diamantglanz;

grösstentheils aber wird es zerstört unter Abscheidung von Kohle.

Die Untersuchung etwaiger physiologischer Eigenschaften des Oxykomazins hatte Hr. Dr. Gaule am physiologischen Institut der Universität Leipzig die Güte zu übernehmen. Er constatirte eine bedeutende Giftigkeit der Base. 180 Mgr. salzsaures Oxykomazin töteten beim Einspritzen ins Blut einen 7 Kgr. schweren Hund, 2 Mgr. einen Frosch. Eine Untersuchung anderer Wirkungen, besonders auf den menschlichen Organismus, ist in Aussicht gestellt.

Analyse des Oxykomazins:

- I. 0,2459 Grm. gaben 0,5849 Grm. CO₂ und 0,0863 Grm. H₂O.
 II. 0,1475 " " 0,3511 " " " 0,0522 " "
 III. 0,1502 " " 29,7 Ccm. N bei 17° und 759,96 Mm. Bar.

Berechnet.	Gefunden.		
	I.	II.	III.
C ₁₀ = 120 = 64,87 %	64,88	64,92	—
H ₇ = 7 = 3,78 "	3,90	3,93	—
N ₃ = 42 = 22,70 "	—	—	22,95
O = 16 = 8,65 "	—	—	—
185 100,00			

Salzsaures Oxykomazin, C₁₀H₇N₃O · 2 HCl.

Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Oxykomazin in verdünnter Salzsäure und Eindampfen der intensiv gelben Lösung bis zur beginnenden Krystallisation. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in wasserfreien, hellgelben, sechsseitigen, schiefen Prismen. Seine wässrige Lösung reagirt deutlich sauer und zeigt die beschriebenen Fluorescenzerscheinungen. In Alkohol ist es schwer löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Das Salz schmilzt bei gegen 265° zu einer rothen, beim Erkalten strahligher erstarrten Masse. Schon unter seinem Schmelzpunkte sublimirt es in ziemlicher Menge unzersetzt.

Analyse:

0,4203 Grm. Salz gaben 0,4680 Grm. AgCl = 28,33 % HCl (berechnet 28,29 %).

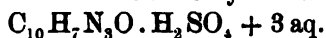
Salzsaures-Oxykomazin-Platinchlorid,
 $C_{10}H_7N_3O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Diese Verbindung fällt durch Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Oxykomazin sofort als hellgelber, aus haarförmigen, verfilzten Nadelchen bestehender Niederschlag aus. Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich; aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser, von welchem es auch nur wenig, aber ebenfalls mit der eigenthümlichen grünen resp. blauen Fluorescenz, gelöst wird, scheidet es sich beim Erkalten wasserfrei in kurzen, hellgelben, vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche aus.

Analyse:

0,2416 Grm. enthielten 0,0736 Grm. Pt. Pt = 32,83 % (berechnet: 32,77 % Pt).

Schwefelsaures Oxykomazin:



Das Salz wird erhalten durch Digeriren von verdünnter Schwefelsäure mit überschüssigem Oxykomazin und Abfiltriren von der ungelösten Base. Es ist in Wasser noch leichter löslich, als das salzsaure Salz; in Alkohol nur sehr wenig. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es in zwar grossen, aber meist undeutlich ausgebildeten, gelben, sechsseitigen, verschobenen Tafeln. Auch dieses Salz reagirt sauer. Das Krystallwasser verliert es unter Mattwerden der Krystalle schon an der Luft; das entwässerte Salz schmilzt bei gegen 295° unzersetzt zu einem rothen, erst nach und nach krystallinisch werdenden Glase. Es ist nicht sublimirbar.

Analyse:

I. 0,4523 Grm. entwässertes Salz gaben, mit $BaCl_2$ versetzt, 0,3774 Grm. $BaSO_4$. $H_2SO_4 = 35,09$ (berechnet: 34,63 % H_2SO_4).

II. 0,4842 Grm. kurze Zeit an der Luft getrocknetes Salz verloren über Schwefelsäure 0,0776 Grm. $aq = 16,4$ % (berechn.: $aq = 16,0$ %).

Oxykomazin-Silber, $C_{10}H_7N_3O \cdot Ag$.

Eine siedende ammoniakalische Lösung von Oxykomazin mit salpetersaurem Silber versetzt, liefert beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung dieses schwefelgelb gefärbte, aus mikro-

skopischen, kurzen Prismen bestehende Silbersalz. Es ist in Wasser, wie auch in kaltem Ammoniak völlig unlöslich, ziemlich schwer löslich in heisser Ammoniakflüssigkeit. Von heisser Salpetersäure wird es leicht, aber nicht unverändert in Lösung gebracht; beim Erkalten scheidet sich ein anderes Salz, wahrscheinlich eine Doppelverbindung von salpetersaurem Oxykomazin mit salpetersaurem Silber in büscheligen Nadeln ab. Dasselbe erhält man auch durch Versetzen einer neutralen Lösung von salpetersaurem Oxykomazin mit salpetersaurem Silber. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, auch in Ammoniak und Salpetersäure.

Analyse:

0,1884 Grm. Silbersalz gaben 0,0698 Grm. Ag. Ag = 37,05 %, (berechnet: Ag = 36,99 %).

Das jodwasserstoffsäure Oxykomazin krystallisirt wasserfrei in zolllangen, gelben, seideglänzenden, sechsseitigen Nadeln; es ist ausgezeichnet durch seine geringe Löslichkeit in kalter rauchender Jodwasserstoffsäure.

Salzsaures Oxykomazin-Goldchlorid. Goldchlorid, zu einer Lösung von salzsaurem Oxykomazin gesetzt, fällt nach einiger Zeit das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Doppelsalz in orangefarbenen, gitterartig verfilzten Nadeln. Aus heissem Wasser erhält man es in langen haarfeinen Nadeln mit undeutlichen Conturen.

Das salpetersaure Oxykomazin wird, im Gegensatz zu den übrigen Salzen der Base, ziemlich schwer von kaltem Wasser aufgenommen; die aus heissem, salpetersäurehaltigen Wasser erhaltenen Krystalle sind anscheinend Rhomboëder.

Eine höchst bemerkenswerthe Fällung giebt salzsaures Oxykomazin mit gelbem Blutlaugensalz: beim Reiben mit einem Glasstabe entsteht ein dunkelrother Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop aus sehr charakteristischen, vierseitigen, an beiden Enden mit einspringenden Winkeln versehenen Prismen (Zwillingskrystallen) bestehend zeigt.

Ebenso giebt Oxykomazin mit Pikrinsäure, Zinnchlorür, Jodwismuth-Jodkalium schön krystallisirende Doppelverbindungen, auch mit Phosphormolybdänsäure.

Kaliumquecksilberjodid und Quecksilberchlorid starke Niederschläge, die jedoch keine besonders charakteristischen Eigenschaften zeigen.

Aus seinem Verhalten gegen Alkalien und aus der Existenz des Silbersalzes lässt sich mit ziemlicher Gewissheit folgern, dass Oxykomazin das Sauerstoffatom in Verbindung mit Wasserstoff als Hydroxyl enthält. Es zeigt hierin einen den Amidophenolen und besonders den Oxychinolinen ähnlichen Charakter, hat jedoch, in Folge seines hohen Stickstoffgehaltes viel stärker basische Eigenschaften, als die Letzteren.

Um die Rolle der drei Stickstoffatome im Oxykomazin aufzuklären, wurden die folgenden Versuche angestellt, bei denen sich die Base meist sehr widerstandsfähig zeigte.

Oxykomazin mit concentrirtester Salzsäure blieb, längere Zeit im Rohr auf 230° erhitzt, unverändert.

Heisse concentrirte Kalilauge, auch alkoholische, ist ohne Einwirkung auf Oxykomazin; von schmelzendem Aetzkali aber wird es zersetzt unter Bildung eines erstickenden, stechend riechenden Gases. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure erleidet Oxykomazin selbst beim Erhitzen im Rohr auf 230° keine Zersetzung; ebensowenig mit Natriumamalgam in alkalisch-wässriger oder alkoholischer Lösung. Wohl aber wird es durch dieses Reductionsmittel unter Abspaltung von Ammoniak in heisser, saurer Lösung zerstört.

Concentrirte wie auch rauchende Salpetersäure, auch Königswasser selbst beim längeren Kochen, salpetrige Säure in der Hitze oder in statu nascendi greifen Oxykomazin nicht im mindesten an. Aus der Wirkungslosigkeit dieses letzteren Reagens geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass das Oxykomazin keines der Stickstoffatome als Amid oder Imid enthält. Auch die Widerstandsfähigkeit der Base gegen conc. Salzsäure deutet auf die Abwesenheit von Amid hin; es würde sonst wahrscheinlich eine Abspaltung von Ammoniak erfolgt sein.

Reduction mit Zinn und Salzsäure.

Zinn und Salzsäure wirken nur in stark saurer Lösung und beim Erwärmen langsam auf Oxykomazin ein. Durch viele Versuche fand ich folgendes Verfahren als das zweckmässigste:

Je 2 Grm. salzsaures Oxykomazin in ca. 200 Ccm. Wasser gelöst wurden mit einer grossen Menge granulirten Zinnes auf dem Wasserbade unter Umschütteln mit so viel Salzsäure digerirt, dass eben eine schwache Gasentwicklung bemerkbar wurde. Nach 2—3 tägiger Einwirkung waren die ursprünglich gelbe Farbe und die grüne Fluorescenz der Lösung verschwunden. Die farblose Flüssigkeit wurde von ungelöstem Zinn abgossen und zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure stark eingedampft. Dabei liess ich zunächst das in beträchtlicher Menge vorhandene Zinnchlorür auskrystallisiren und schleuderte die Krystallmasse mittelst einer Centrifuge ab. Die abgeschleuderte Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, und der Rückstand wieder in viel Wasser aufgenommen. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung und Abfiltriren vom ausgeschiedenen Schwefelzinn wurde das entstandene Reductionsproduct vom Zinn befreit. Die völlige Entfernung des Zinns gelingt schwierig, durch mehrmaliges Eindampfen zur Trockne und neues Einleiten von Schwefelwasserstoff aber vollständig.

Das Schwefelzinn hielt beträchtliche Mengen des Reductionsproductes durch Absorption hartnäckig zurück; erst nach fünf- bis sechsmaligem Auskochen mit Wasser gab es nichts mehr an dieses ab. Trotz dieses sorgfältigen Arbeitens blieb die Ausbeute sehr mangelhaft. Die Menge des schliesslich gewonnenen Reductionsproductes betrug im besten Falle gegen 16% des angewandten salzsauren Oxykomazins. Noch schlechter wurde das Resultat beim Ausfällen des Zinns durch kohlensaures Natron; das schleimig ausfallende Zinnoxidhydrat hielt noch weit mehr organische Substanz zurück, als das Schwefelzinn; ich erzielte so nur 12%.

Die zinnfreie Lösung des Reductionsproductes wurde auf dem Wasserbade stark eingengt und mit Platinchlorid ver-

setzt. Beim Erkalten schieden sich grosse, hellrothe, homogene, zu Bündeln vereinigte Prismen aus, das Platinsalz des Reductionsproductes.

Die Mutterlaugen desselben lieferten bei weiterem Eindampfen noch etwas mehr davon; dann aber, neben nicht unbedeutenden Mengen Platinsalmiak, einen dicken, dunkelrothen Syrup, aus welchem, selbst nach längerem Stehen, nichts mehr auskrystallisirte, der jedoch beim Uebergiessen mit Natronlauge noch flüchtige Basen ausgab.

Um diese zu gewinnen und näher zu untersuchen, wurde der Syrup in einer Retorte mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf abdestillirt. Das stark alkalisch reagirende Destillat wurde in Salzsäure aufgefangen, diese dann stark eingedampft und wieder mit Platinchlorid versetzt. Zuerst fiel eine nicht unerhebliche Menge Platinsalmiak aus. Dieser wurde abfiltrirt, und das Filtrat weiter eingedampft. Beim Erkalten schieden sich nun wesentlich zweierlei Krystalle aus: lange, sechsseitige Prismen und hellgelbe Blättchen.

Die Trennung und Reindarstellung beider Verbindungen gelang mir bei der, nach Herausschaffung des Platinsalmiaks geringen Menge und bei der grossen, fast gleichen Löslichkeit in Wasser nicht vollständig. Das Gemisch entwickelte auf Zusatz von Natronlauge einen höchst intensiven pyridin-, resp. piperidinartigen Geruch, und glaube ich mit ziemlicher Sicherheit das in Nadeln, deren Isolirung einigermassen gelang, krystallisirende Salz als das

Piperidinplatinchlorid

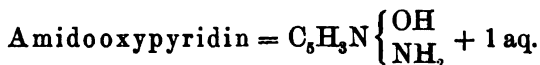
ansprechen zu dürfen. Es stimmt damit die Krystallform und der Geruch der freien Base, die sich beim Uebergiessen des Platindoppelsalzes mit Natronlauge in Oeltröpfchen, genau wie Piperidin, abscheidet, sehr wohl überein. Auch hat das davon dargestellte Jodwismuth-Doppelsalz die Krystallform des entsprechenden Salzes des Piperidins.

Die Blättchen scheinen die Ursache des bei dem anfänglichen Gemische nach Zusatz von Natronlauge auftretenden Pyridingeruches zu sein; doch kann ich über dieselben keine weitere Auskunft geben.

Das durch Absaugen von den Mutterlaugen befreite, oben erwähnte Platinsalz des Hauptproduktes der Reduction wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser (von reinem Wasser wird es schon bei ca. 70° unter Abscheidung flockiger Massen zersetzt) rein erhalten.

Seine nähere Beschreibung findet weiter unten Platz. Zunächst wurde das Platin nach der Bunsen'schen Methode durch mehrstündiges Ueberleiten von Wasserstoff über die erwärmte, neutrale Lösung leicht entfernt.

Die vom krystallinischen, metallisch glänzenden Platin abfiltrirte Lösung hinterliess beim Eindampfen das reine, salzsaure Salz der neuen Base. Es ist nach der Formel $C_5H_6N_2O \cdot HCl$ zusammengesetzt. Um daraus die freie Base zu gewinnen, wurde es zunächst durch Eindampfen mit einem Aequivalent Schwefelsäure in das schwefelsaure Salz übergeführt. Nachdem die Salzsäure völlig verjagt war, wurde die heisse, wässrige Lösung des Salzes mit genau der entsprechenden Menge einer titrirten Barytlösung versetzt, und das Filtrat vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte daraus die Basis $C_5H_6N_2O$, welche nichts anderes ist, als ein



Amidooxyridin ist in Wasser, besonders heissem, sehr leicht löslich und krystallisirt aus der stark alkalisch reagirenden Lösung in grossen, wohlausgebildeten, isolirten rhombischen Pyramiden, welche gewöhnlich, auch nach längerem Behandeln mit Thierkohle hellroth gefärbt sind; doch ist diese Farbe dem Körper nicht eigenthümlich. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwallwasser, welches theilweise schon über Schwefelsäure, vollständig bei 100° entweicht.

Auch von Alkohol wird Amidooxyridin in ziemlicher Menge gelöst und krystallisirt daraus in büschelig vereinigten

Nadeln. In Aether, Benzol, Chloroform ist es unlöslich. Setzt man zur alkoholischen Lösung der Base Aether, so fällt sie zunächst als weisse Emulsion aus; nach einigen Tagen jedoch bilden sich aus dieser sehr zierliche, aus langen, spiessigen Nadeln zusammengesetzte Sterne (wasserfreies Amidooxypyridin?)

Das vom Krystallwasser befreite Amidooxypyridin schmilzt gegen 214° und erstarrt amorph; einige Grade über seinem Schmelzpunkt sublimirt es partiell in dendritisch verzweigten Nadelchen. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig.

Mit Eisenchlorid giebt die Base bei Gegenwart einer Spur Säure die höchst intensive, rothviolette Reaction der Komenaminsäure; auf Zusatz von mehr Salzsäure, besonders beim Erwärmen, wird dieselbe fast vollständig zum Verschwinden gebracht.

Amidooxypyridin ist eine starke, einsäurige Base, welche beim Erwärmen in wässrigen Lösungen Ammoniak aus seinen Verbindungen austreibt. Sie fällt Metalloxyde aus ihren Salzlösungen und bildet mit allen Säuren meist gut krystallisirende Salze; nur mit Kohlensäure verbindet sie sich nicht.

Sie hat bei weitem nicht mehr die grosse Beständigkeit des Oxykomazins. Mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt lässt sie beim Eindunsten ein zähes, hellrothes, in Wasser unlösliches Harz zurück. Erhitzt man Amidooxypyridin mit Salpetersäure, so tritt momentan intensive Gelbfärbung der Lösung ein (Bildung einer Nitritverbindung?); es entweichen Ströme rother Dämpfe von salpetriger Säure, und als Endprodukt der Einwirkung entsteht Oxalsäure.

Analyse:

I. 0,3013 Grm. entwässertes Amidooxypyridin gaben 0,6010 Grm. CO₂ und 0,1545 Grm. H₂O.

II. 0,3505 Grm. lufttrockn. Basis verloren bei 100° 0,094 Grm. H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	54,55 %	54,40 %
H	5,45 „	5,70 „
aq	14,06 „	14,10 „

Die Gründe, welche mit ziemlicher Bestimmtheit dazu berechtigen, die Base als ein Amidooxypyridin zu betrachten sind, neben der empirischen Formel der Verbindungen die folgenden.

1. Durch die starke Eisenreaction wird das Vorhandensein eines Hydroxyls in ihr erwiesen, und die Gleichheit dieser Reaction mit der der Komenaminsäure (Dioxypyridincarbonsäure) lässt ihre nahe Verwandtschaft zu dieser und damit zum Pyridin vermuthen.

2. Bei der leichten Zerstörbarkeit der Base durch Salpetersäure oder salpetrige Säure erscheint die Anwesenheit von Amid ziemlich wahrscheinlich und

3. weisen auch ihre stark basischen Eigenschaften auf ein die Basicität des Oxypyridins verstärkendes Amid hin.

4. Ihre einfache Entstehung aus einem Abkömmling der Dioxypyridincarbonsäure (siehe auch die Formelgleichung S. 169) lässt mit grösster Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass der Pyridinkern intact geblieben ist.

Salzsaures Amidooxypyridin, $C_6H_6N_2O \cdot HCl$

Dieses Salz krystallisirt aus Wasser, worin es schon in der Kälte äusserst löslich ist, in farblosen, seideglänzenden, vierseitigen, beiderseitig zugespitzten Prismen, die sich, mit den Spitzen zusammenstossend, zu oft sehr langen, mit dreieckigen Kerbschnitten versehenen Säulen vereinigen. Einermassen charakteristisch für das Salz ist die Krystallisation in dünner Schicht. Ein Tropfen einer verdünnten Lösung auf einem Uhrglase eingedampft, lässt einen Ueberzug von dem Aussehen eines sehr zierlichen moiré métallique zurück. Die wässrige Lösung des salzsauren Amidooxypyridin reagirt schwach sauer. Ebenso leicht, wie von Wasser, wird das Salz von Alkohol gelöst, etwas schwerer von concentrirter Salzsäure. Sein Schmelzpunkt liegt bei 150° . Das geschmolzene Salz erstarrt erst nach und nach büschelig-krystallinisch. Es ist nicht sublimirbar.

Analyse:

0,4114 Grm. gaben 0,6156 Grm. CO_2 und 0,1841 Grm. H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.
C	40,96 %	40,80 %
H	4,77 „	4,97 „

Salzsaures Amidooxypyridin-Platinchlorid,
 $(C_5H_6N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie sehr leicht löslich, wasserfrei in hellorangerothern, warzen- oder büschelartig vereinigten, einseitig scharf zugespitzten, sechsseitigen Prismen. In kaltem Wasser, wie besonders in Alkohol, ist das Salz ziemlich schwer löslich. Beim Kochen mit reinem Wasser wird es unter Abscheidung flockiger, schwarzer Massen zersetzt. Ist es nicht völlig rein, so erscheint es dunkelroth gefärbt, und die Zersetzung durch Wasser erfolgt schon bei ca. 70°. Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes liegt bei 213°; bei 217° tritt sichtbare Zersetzung ein.

Analyse:

- I. 0,2673 Grm. gaben 0,1871 Grm. CO₂ und 0,0579 Grm. H₂O.
- II. 0,2923 „ „ 21,7 Ccm. N bei 16° und 758 Mm. Bar.
- III. 0,3161 „ „ 0,0978 Grm. Pt.

Berechnet.	Gefunden.		
	I.	II.	III.
C ₁₀ = 120 = 19,06 %	19,09	—	—
H ₁₄ = 14 = 2,22 „	2,40	—	—
N ₄ = 56 = 8,89 „	—	8,65	—
Pt = 195 = 30,97 „	—	—	30,94
Cl ₆ = 213 = 33,81 „	—	—	—
O ₂ = 32 = 5,05 „	—	—	—
630 100,00			

Das schwefelsaure Amidooxypyridin ist in Wasser noch leichter löslich, als das salzsaure Salz; es krystallisirt in vierseitigen, centrisch gruppirten Nadelchen.

Eine Lösung des Salzes mit salpetersaurem Silber versetzt, giebt in concentrirter Lösung zunächst einen weissen, aus mikroskopischen, spitzen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das feste Salz zersetzt sich sehr schnell unter Abscheidung von metallischem Silber.

Eine ammoniakalische Lösung der Base mit salpetersaurem Silber versetzt, scheidet sofort metallisches Silber in glänzenden Blättchen ab.

Das Goldchloriddoppelsalz des Amidooxypyridin krystallisirt aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich, in langen, dunkelgelben, vierseitigen Prismen. Beim Erwärmen, in neutraler Lösung auch schon nach einiger Zeit in der Kälte, zersetzt sich das Salz unter Abscheidung von metallischem Gold in dünnen, goldglänzenden Häutchen.

Mit Jodwismuth-Jodkalium giebt salzsaures Amidooxypyridin sofort einen zinnberrothen Niederschlag, bestehend aus mikroskopischen, sternförmig verfilzten Nadeln.

Auch mit Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Nessler'schem Reagens, Pikrinsäure oder Zinnchlorür giebt Amidooxypyridin schwer lösliche, zum Theil gut krystallisirende Doppelverbindungen. Dagegen giebt Blutlaugensalz keine Fällung.

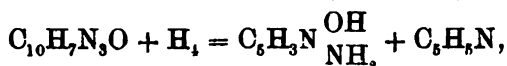
Nachdem es gelungen war, im Amidooxypyridin eine Verbindung von einfacher und genügend aufgeklärter Zusammensetzung aus dem Oxykomazin darzustellen, wurde es möglich, der Frage nach der Rolle der drei Stickstoffatome und überhaupt nach der Constitution des Oxykomazins näher zu treten.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure werden vom Oxykomazin zunächst vier Atome Wasserstoff unter gleichzeitiger Spaltung des Moleküls aufgenommen. Das erste Produkt dieser Zersetzung ist so gut wie sicher als ein Amidooxypyridin, $C_6H_6N_2O$, erkannt worden. Es restirt dann als zweites zu erwartendes Produkt ein Körper von der Zusammensetzung C_6H_5N , d. i. Pyridin. Dieses wurde selbst nicht nachgewiesen. Es erfährt sofort bei seiner Entstehung grösstentheils weitere Reduction zu Hydropyridinen, auf deren Bildung das S. 163 erwähnte Platinsalz in Blättchen und der pyridinartige Geruch der in diesem enthaltenen freien Base hinweisen; speciell entsteht Piperidin, dessen Vorhandensein, wie oben besprochen, mehrmals wahr-

scheinlich gemacht wurde. Dass Pyridin von Zinn und Salzsäure zu Piperidin reducirt wird, ist eine bekannte Thatsache¹⁾; dass es in statu nascendi vielleicht eine noch weitergehende oder auch anders verlaufende Reduction erleidet, ist sehr wohl denkbar.

Theilweise scheint das Pyridin auch total zerstört zu werden unter Bildung von Ammoniak; doch kann die reichliche Entstehung dieses Körpers auch von einer theilweisen Zerstörung des Amidooxypyridins herrühren, auf welche dann auch die schlechte Ausbeute (welche selbst durch mühsame Versuche nicht wesentlich verbessert werden konnte) zurückzuführen sein dürfte.

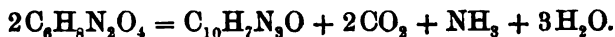
Nach diesen Ausführungen ist für den Hauptprozess der Reduction folgende Zersetzungsgleichung gerechtfertigt:



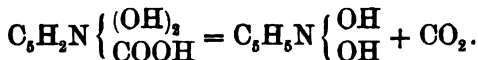
aus welcher sich mit Nothwendigkeit die Existenz zweier Pyridinkerne im Oxykomazin ergibt.

Die weitere Herleitung der Constitution des Oxykomazins gelang durch folgende Betrachtung über die Entstehung dieses Körpers:

Seine Bildung aus komenaminsaurem Ammon wurde oben veranschaulicht durch folgende Gleichung:



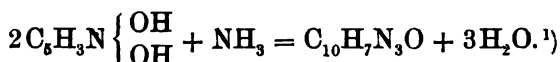
Man kann sich diesen Vorgang dadurch einfacher denken, dass man die Abspaltung der Kohlensäure in einem besonderen Prozess erfolgen lässt, wobei aus der Komenaminsäure die Pyrokomenaminsäure (Dioxypyridin)²⁾ entsteht:



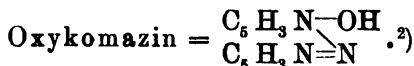
Dann gestaltet sich der Bildungsprozess des Oxykomazins in letzter Instanz durch Einwirkung von einem Molekül Ammoniak auf zwei Moleküle Dioxypyridin folgendermassen:

¹⁾ Königs, Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1882; Ladenburg, das. 17, 156.

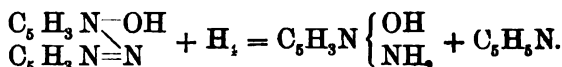
²⁾ Ost, dies. Journ. [2] 29, 66.



Hiernach aber ist es am einfachsten, Oxykomazin als aus zwei Molekülen Dioxyppyridin bestehend zu betrachten, in denen drei Hydroxyle durch ein Stickstoffatom substituirt sind, ihm also folgende Constitutionsformel zu geben:



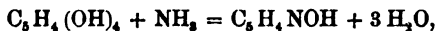
Die Reduction macht sich an diesem Körper in der Weise geltend, dass das dritte (nicht den Pyridinkernen angehörende) mit drei Affinitäten wirksame Stickstoffatom zwei Wasserstoffatome aufnimmt, damit das ein werthige Amid bildend; dadurch aber verlieren die beiden Pyridingruppen den Zusammenhalt: sie zerfallen in Amidooxyppyridin und, indem der andere nun frei gewordene Pyridinkern seine zwei unbefriedigten Affinitäten mit Wasserstoff sättigt, Pyridin:



Angeregt durch die Entstehung eines Amidooxyppyridins aus einem Derivate der Komenaminsäure, versuchte ich, zu einem ähnlichen amidirten Pyridin auf direkterem Wege von der Mekonsäure aus zu gelangen.

Ich ging dabei von folgender Erwägung aus: Fast sämt-

¹⁾ Nimmt man an, dass sich die Bildung des Oxyppyridins aus Pyrokoman, resp. dessen hypothetischem Hydrat: $C_5H_4O_2 + 2H_2O = C_5H_4(OH)_2$, nach der Gleichung vollzieht:



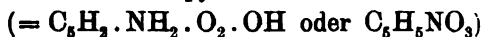
Pyrokomanhydrat

so haben wir in der Bildung von Oxykomazin aus Dioxyppyridin(-carbonsäure) und Ammoniak ein vollkommenes Analogon und eine Fortsetzung der Pyridinsynthese (vergl. dies. Journ. 1884, S. 68).

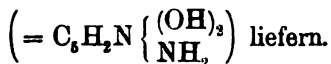
H. Ost.

²⁾ Oxykomazin ist also ein Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2$, in welchem drei Wasserstoffatome substituirt sind durch ein Stickstoffatom, ein viertes durch ein Hydroxyl.

liche Derivate der Mekonsäure sind durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher sie beim Erhitzen mit Ammoniak stickstoffhaltige Verbindungen liefern. Nach Analogie der auf diese Weise aus Komensäure hervorgehenden Komenaminsäure konnte Amidopyromekonsäure



eine Amidopyrokomenaminsäure, d. i. Amidodioxypyridin



Amidopyromekonsäure wurde mit mässig concentrirtem Ammoniakwasser, in welchem sie sich so leicht löst, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stark gekocht, worauf die ursprüngliche Säure vollständig verschwunden war. Die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wurde zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks zur Trockne eingedampft, der Rückstand wieder mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und mit Platinchlorid versetzt. Die von dem in sehr geringer Menge ausfallenden Platinsalmiak abfiltrirte Lösung schied bei weiterem Eindampfen ein homogenes, noch tiefrothbraunes, mit viel Harz untermengtes Platinsalz aus. Ausserdem bildete sich dabei, obgleich die Lösung salzsauer war, an den Wandungen des Gefässes ein glänzender Platin-spiegel.

Das Platinsalz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es sehr leicht löslich, und durch Auswaschen mit Alkohol in hellrothen, vierseitigen, sehr langen Nadeln erhalten.

Die Hoffnung, in ihm das Platindoppelsalz des gesuchten Amidooxypyridin zu haben, bestätigte sich jedoch nicht. Nach Herausschaffung des Platins blieb lediglich Salmiak zurück, und es unterliegt kaum einem Zweifel, dass das Doppelsalz Ammoniumplatinchlorür = $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_2$ war. Es stimmen damit seine sämtlichen Eigenschaften¹⁾ überein, besonders auch die schwierige Zersetzbarkeit durch Natronlauge, die erst bei Siedehitze vollständig und unter Schwarzfärbung erfolgte.

¹⁾ Gmelin-Kraut, Lehrb. d. Chem. 3, 1126 (1875).

Es gelang nicht, aus den syrupösen, viel Harz enthaltenden Mutterlaugen des Platindoppelsalzes irgend eine andere Verbindung zu isoliren; doch war darin noch ein in Prismen krystallisirender Körper mikroskopisch bemerkbar.

Die Entstehung eines Platinchlorürsalzes und des Platinspiegels weisen mit Bestimmtheit auf die Ueberführung der Amidopyromekonsäure in eine stark reducirend wirkende Verbindung hin. Dass diese wirklich ein Amidodioxypyridin ist, darüber fehlt bisher jeder sichere Anhalt, doch lassen die Eigenschaft des Amidodioxypyridins, Gold und Silber metallisch abzuscheiden und die Unbeständigkeit seines Platinsalzes auch von Amidodioxypyridin ähnliche reducirende Wirkungen erwarten.

Vielleicht gelingt es, durch Vermeiden von Erhitzen das Platindoppelsalz der aus der Amidopyromekonsäure entstandenen Verbindung vor der Zersetzung durch Reduction zu behüten und so den sicher höchst interessanten Körper zu isoliren.

Destillation des Oxykomazins mit Zinkstaub.

In der Hoffnung, das dem Oxykomazin zu Grunde liegende, sauerstofffreie, hypothetische Komazin, $C_{10}H_7N$ zu erhalten, habe ich die Base mit Zinkstaub destillirt.

Je 1 Grm. Oxykomazin, mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub gut gemischt, wurde in einer schwer schmelzbaren Glasröhre unter Vorlegung einer mindestens 10 Ctm. langen Schicht reinen Zinkstaubes im langsamen Kohlensäurestrom bis zur deutlichen Rothgluth erhitzt. Als Vorlage zur Absorption der Destillationsprodukte dienten drei kleine, mit verdünnter Salzsäure beschickte Waschflaschen.

Neben einem öligen, sehr leicht von der Salzsäure gelösten Produkte entstanden grosse Massen nicht absorbirter, empyreumatischer Dämpfe.

Ich verarbeitete auf diese Weise 7 Grm. Oxykomazin. Der gesammelte Inhalt der Vorlagen wurde zunächst zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende salzsäure Salz verbreitete in der Wärme einen deutlichen, pyri-

dinartigen Geruch, der beim Uebergiessen mit Natronlauge sehr intensiv hervortrat. Es wurde in Wasser aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt, wobei sofort ein starker, hellgelber Niederschlag ausfiel, der jedoch als Platinsalmiak erkannt wurde:

Gefunden: Pt = 44,16 %.

Berechnet für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$, Pt = 43,87 %.

Die Menge des gebildeten Salmiaks im Vergleich zu der angewandten Menge Oxykomazin war aber nur unbedeutend. Ich erhielt 0,96 Grm. Platinsalmiak. (Berechnet für den Gesamtstickstoffgehalt des Oxykomazins 25,3 Grm., für ein Stickstoffatom 8,48 Platinsalmiak.)

Es geht hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit die Bildung einer anderen Verbindung als Hauptprodukt der Destillation hervor. In der That erhielt ich aus den Mutterlaugen von Platinsalmiak bei weiterem Eindampfen ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Bei der geringen Menge und bei der Unreinheit desselben musste jedoch von einer Analyse abgesehen werden, und beschränken sich meine Angaben darauf, den intensiven Pyridingeruch der freien, flüchtigen Basis zu constatiren. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass bei der Destillation auch nichtflüchtige Basen entstanden sind.

Der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials wegen konnte ich bisher diesen so schlechte Ausbeute liefernden Prozess nicht weiter verfolgen.

Oxydation des Oxykomazins mit übermangansaurem Kali.

Als ein Abkömmling des Pyridins liess Oxykomazin die Bildung von Pyridincarbonsäuren durch Behandeln mit übermangansaurem Kali erwarten.

Das sehr fein gepulverte Oxykomazin wurde, in Wasser suspendirt, mit einer die Zufuhr einer vier Atome Sauerstoff ergebenden Menge übermangansaurer Kalis in der Kälte versetzt. 1 Grm. Oxykomazin erfordert so 2,2772 Grm. des Salzes; die Lösung desselben wurde tropfenweise und unter beständigem Umschütteln zugesetzt.

Die Reaction und Abscheidung von Mangansuperoxyd trat anfangs momentan, später erst nach längerem Digeriren ein. Die von dem, öfter mit Wasser ausgekochten Braunstein abfiltrirte Lösung zeigte ganz schwach alkalische Reaction und entwickelte auf Zusatz von Salzsäure eine geringe Menge Kohlensäure. Sie enthielt ausser dem gesuchten Oxydationsprodukte eine ziemliche Menge Oxalsäure und etwas unzersetztes Oxykomazin.

Um dies letztere zu entfernen und wiederzugewinnen, wurde die mit etwas kohlenurem Natron stark alkalisch gemachte Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne eingedampft. Beim Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser blieb das Oxykomazin zurück.

Die davon abfiltrirte Lösung wurde nun zur Entfernung der Oxalsäure mit Essigsäure angesäuert und dann solange mit essigsurem Kalk versetzt, bis sich in einer filtrirten Probe eben Kalk nachweisen liess.

Aus der vom oxalsurem Kalk abfiltrirten Lösung wurde nun auf Zusatz von essigsurem Kupfer ein schmutzig apfelgrünes, amorphes und in Wasser ganz unlösliches Kupfersalz abgeschieden.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt und lange Zeit mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in Wasser suspendirt und unter starkem Sieden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vom abgeschiedenen Schwefelkupfer filtrirte, sauer reagirende Lösung hinterliess beim Eindampfen die freie, noch ziemlich unreine

Komazinsäure.

Es gelang nicht, diese Säure selbst oder irgend eines ihrer Salze in einer krystallisirten Form zu erhalten, weshalb von einer vollständigen Analyse Abstand genommen werden musste. Doch scheint mir die Verbindung Interesse genug zu bieten, um eine kurze Beschreibung derselben folgen zu lassen.

Die Komazinsäure ist ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich. Aus einer heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten amorph in hellbraunen

Flocken ab, die unter dem Mikroskop eine blasige Structur zeigen; beim langsamen Verdunsten des Wassers bleibt die Komazinsäure als gelbrothe, spröde, schellackartige Masse zurück.

Fast in jedem Verhältniss wird sie auch von kaltem Wasser bei Gegenwart einer Spur Salzsäure gelöst; doch geht sie mit Säuren keine beständigen Verbindungen ein. In Alkohol ist die Säure sehr schwer löslich.

Die Metallsalze der Komazinsäure sind fast sämmtlich durch ihre äusserst geringe Löslichkeit in Wasser, wie auch durch ihre amorphe Structur ausgezeichnet.

Das komazinsäure Kupfer fällt durch Versetzen einer Lösung der Säure mit essigsäurem Kupfer in hellgrünen, völlig amorphen Flocken aus, welche selbst von heissem Wasser kaum gelöst werden; etwas mehr wird das Salz von heisser Essigsäure gelöst, doch scheidet es sich beim Erkalten der Lösung wieder in derselben amorphen Modification ab, wie sie durch Fällung erhalten wird.

Von dem mittelst dieser Eigenschaft wenigstens einigermaßen rein erhaltenen Kupfersalze wurde eine Wasser- und eine Kupferbestimmung ausgeführt.

I. 0,0962 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,0215 Grm. CuO = 0,0172 Grm. Cu, das sind 17,89 % Cu.

II. 0,1387 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,0373 Grm. Wasser, das sind 27,89 % aq.

Das Bleisalz ist ebenfalls durch seine völlige Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

Etwas löslich in heissem Wasser ist das Silbersalz; sehr leicht wird dieses von Salpetersäure oder Ammoniak gelöst. Es ist lichtbeständig.

Das Kalksalz ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Essigsäure.

Sehr leicht wird das Kalisalz von Wasser aufgenommen, äusserst wenig von Alkohol, so dass es durch Alkohol aus seiner wässrigen Lösung gefällt wird.

Von Ammoniak wird Komazinsäure sehr leicht gelöst; nach dem Eindampfen der Lösung bleibt jedoch eine in Wasser unlösliche Verbindung zurück.

Nach den beschriebenen Eigenschaften zeigt die Komazinsäure eine Aehnlichkeit mit der Isocinchomeronsäure, so z. B. das Löslichkeitsverhältniss in reinem salzsäurehaltigem Wasser, die Schwerlöslichkeit des Kupfersalzes u. s. w.

Ob ein Zusammenhang in der Constitution beider Verbindungen besteht, und ob die Komazinsäure überhaupt eine Pyridincarbonsäure ist, bleibt durch weitere Untersuchungen zu ermitteln.

Leipzig, im Mai 1885.

Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Komensäure;

von

E. Mennel.

In einer vorläufigen Mittheilung hat Ost¹⁾ kurz angeführt, dass Aethylamin und Anilin sowohl auf Komensäure als auf Komensäure leicht einwirken unter Bildung äthylirter resp. phenylirter stickstoffhaltiger Derivate. Diese wurden einstweilen als Oxy- resp. Dioxycarbonsäuren eines Aethylpyridins und Phenylpyridins angesehen, da Ost schon früher²⁾ für die Oxypicolinsäure, welche aus Komensäure noch leichter hervorgeht als Komenaminsäure aus Komensäure, nachgewiesen hatte, dass derselben wegen ihrer Entstehung aus Chlorpicolinsäure die Constitution $C_6H_3N \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$ zukommt.

Nun hat das Studium der aus Komensäure und Aethylamin entstehenden Aethylkomenaminsäure ergeben, dass sich daraus sowohl durch Oxydation wie durch Reduction leicht Aethylamin abspalten lässt, wie auch von Pechmann³⁾ ein-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 378.

²⁾ Das. [2] 27, 291 u. 29, 64.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1885, S. 318.

leichte Eliminirung von Methylamin bei seinen Cumalinsäure-
 derivaten beobachtet hat. Diese Beobachtungen enthalten
 Widersprüche, zu deren Lösung im Folgenden einige Beiträge
 geliefert werden sollen.

Einwirkung von Anilin auf Komensäure.

Phenylkomenaminsäure, $C_{12}H_9NO_4 + H_2O$.

Komensäure (1 Mol.) wurde in viel Wasser gelöst mit
 1 Mol. Anilin 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt.
 Der Retorteninhalt färbt sich dunkel und scheidet wenig Harz
 ab. Die von demselben durch Filtriren getrennte Flüssigkeit
 wird längere Zeit mit Thierkohle behandelt. Nach dem
 Einengen der Lösung erhält man braun gefärbte Krystalle,
 die sich durch öfteres Umkrystallisiren reinigen lassen.

Die neue Verbindung bildet farblose, schön ausgebildete
 Tetraëder, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.
 Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid dieselbe violette
 Färbung wie Komenaminsäure.

Der Analyse nach ist der Körper eine Phenylkomenamin-
 säure, die mit 1 Mol. Wasser krystallisirt.

Ueber Schwefelsäure verliert die Substanz nichts an
 Gewicht.

1) 0,5945 Grm. Substanz ergaben nach längerem Erhitzen auf
 100° einen Verlust von 0,044.

2) 0,271 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,117 Grm. H_2O , ent-
 sprechend 0,013 Grm. H und 0,5715 Grm. CO_2 (0,1559 Grm. C).

3) 0,2828 Grm. Subst. gaben bei 15° u. 755 Mm. Bar. 16,5 Ccm. N.

Berechnet für $C_{12}H_9NO_4 + 1aq$.	Gefunden.
$C_{12} = 144 = 57,88 \%$	57,53 %
$H_9 = 9 = 4,42 \%$	4,79 „
$N = 14 = 6,66 \%$	6,72 „
$O_4 = 64$	—
$H_2O = 18 = 7,23 \%$	7,40 „

Da die Ausbeute bei dieser Reaction aber immer nur
 eine sehr geringe ist, (bei Anwendung von mehr Anilin ver-
 schlechtern sie sich noch bedeutend), so wurde nicht diese
 Säure weiter untersucht, sondern die entsprechende Aethyl-
 verbindung.

Einwirkung von Aethylamin auf Komensäure.

Aethylkomenaminsäure, $C_8H_9NO_4 + 2H_2O$.

1 Mol. Komensäure mit 1 Mol. Aethylamin (33,3% Lösung) wurde mit Wasser verdünnt in Röhren oder gut verschlossenen Flaschen 3—4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung der Reaction ist der Inhalt ganz dunkel gefärbt. Derselbe wird mit viel Wasser verdünnt und längere Zeit mit Bleioxyd gekocht um noch unverändertes Aethylamin zu verjagen. Die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten ein Bleisalz ab, welches im reinen Zustande kleine farblose Nadelchen bildet. Dasselbe wurde in wenig heissem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Eindampfen die Aethylkomenaminsäure ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zuhilfenahme von eisenfreier Thierkohle erhält man sie in ziemlich grossen farblosen Prismen.

Die Analyse ergab:

- 1) 1,1855 Grm. Subst. verloren über SO_4H_2 , 0,193 Grm. an Gewicht.
- 2) 0,5905 Grm. Subst. verloren bei 100° 0,097 Grm. an Gewicht.
- 3) 0,462 Grm. trockne Subst. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2124 Grm. H_2O und 0,8855 Grm. CO_2 , entspr. 0,0236 Grm. H u. 0,2415 Grm. C.
- 4) 0,2975 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 747 Mm. Bar. 19,5 Ccm. N.

Berechnet für $C_8H_9NO_4 + 2aq.$	Gefunden.
$C_8 = 96 = 52,45\%$	52,49 %
$H_9 = 9 = 4,92\%$	5,10 „
$N = 14 = 7,65\%$	7,63 „
$O_4 = 64$	—
$2H_2O = 36 = 16,43\%$	1) 16,24 2) 16,42

Das oben erwähnte Bleisalz wurde ebenfalls analysirt. Es ist nach der Formel $C_8H_7NO_4Pb + 2aq$ zusammengesetzt.

- 1) 0,9335 Grm. verloren über SO_4H_2 , 0,0785 Grm. an Gewicht.
- 2) 0,566 Grm. Subst. gaben 0,44 Grm. SO_4Pb , entspr. 0,3 % Pb.

Berechnet.	Gefunden.
$H_2O = 8,49\%$	8,40 %
$Pb = 53,35\%$	53,00 „

Die Aethylkomenaminsäure verwittert beim längeren Liegen an der Luft. Gegen 210° schmilzt sie unter starker

Gasentwicklung. Ihre wässrige Lösung giebt ebenso wie die Phenylverbindung die charakteristische violette Färbung mit Eisenchlorid. Mit salpetersaurem Silber, Chlorbarium und essigsäurem Blei giebt sie keine Niederschläge. Fügt man zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung einen Tropfen Ammoniak, so entsteht ein gelber Niederschlag, der nach wenigen Augenblicken unter Zersetzung schwarz wird.

Behandelt man Komensäure auf die angegebene Weise mit 2 und 3 Mol. Aethylamin, so erhält man auch nur Aethylkamenaminsäure. Dieselbe Substanz entsteht auch aus Mekonsäure mit Aethylamin.

0,352 Grm. Subst. verloren über SO_4H_2 , 0,058 Grm. an Gewicht, entsprech. 16,47 % H_2O .

0,282 Grm. Subst. gaben 0,134 Grm. H_2O = 0,014 Grm. H und 0,549 Grm. CO_2 = 0,148 Grm. C, also 4,96 % H und 52,48 % C.

Zuweilen erhielt ich bei der Darstellung der Aethylkamenaminsäure neben den Prismen auch sternförmig gruppirte Nadeln. Dieselben geben über Schwefelsäure ihr Krystallwasser sehr langsam ab, sonst sind aber die Reactionen die gleichen. Da auch das Schmelzen unter Gasentwicklung bei einer nur 10° niedrigeren Temperatur eintritt, so mag die Verschiedenheit nur auf einer Verunreinigung beruhen, umsomehr, als die getrockneten Nadeln röthlich gefärbt erscheinen, ausserdem ein Theil derselben beim Umkrystallisiren immer in die gewöhnlichen Prismen übergeht.

Aether der Aethylkamenaminsäure.

Aethylkamenaminsäure wurde in Alkohol suspendirt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade Salzsäure eingeleitet. Die erhaltene Lösung schied nach dem Erkalten den salzsauren Aether ab. Die Mutterlaugen liefern nach dem Einengen noch mehr davon. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er kleine zu kugeligen Aggregaten vereinigte farblose Nadelchen.

Seine Zusammensetzung ist $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4)_2\text{HCl}$, wie 2 Chlorbestimmungen ergaben.

Ueber Schwefelsäure verliert die Substanz nichts an Gewicht. Bei 100° nimmt dasselbe beständig ab, jedenfalls in Folge stattfindender Zersetzung.

1) 0,496 Grm. Substanz gaben 0,15 Grm. AgCl, entsprach. 0,0371 Grm. Cl.

2) 0,279 Grm. Subst. gaben 0,089 Grm. AgCl, entsprach. 0,022 Grm. Cl.

Berechnet	Gefunden.	
für $(C_{10}H_{13}NO_4)_2 \cdot HCl$.	1.	2.
Cl = 7,74 %	7,48	7,89

Der salzsaure Aether ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorbarium allein keinen Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak geseht die ganze Masse zu einem dicken gelben Brei, der aus langen, haarfeinen verfilzten Nadeln besteht. Nach einiger Zeit geht dieser Niederschlag unter Zersetzung wieder in Lösung.

Die gelben Nadeln verlieren weder an der Luft noch über Schwefelsäure an Gewicht. Eine Barytbestimmung ergab folgende Werthe:

1) 0,17 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,067 Grm. SO_4Ba = 0,039 Grm. Ba.

2) 0,2225 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,091 Grm. SO_4Ba , entsprach. 0,054 Grm. Ba.

Berechnet	Gefunden.
für $(C_{10}H_{13}NO_4)_2 Ba + 1 aq.$	
Ba = 23,10 %	1) 23,17 %
für $(C_{10}H_{13}NO_4)_2 Ba.$	
Ba = 24,5 %	2) 24,3 %

Bei 100° ist das Salz jedoch sehr leicht zersetzlich, weshalb verschiedene Wasserbestimmungen keine passenden Werthe ergaben.

Die alkoholische Lösung des salzsauren Aethers wurde mit Natronlauge vorsichtig versetzt und von etwas ausgeschiedenem Chlornatrium abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Verdunsten der Aether ab. Aus Wasser umkrystallisirt bildet er farblose Nadeln, die bei 114°—115° schmelzen.

1) 0,3955 Grm. Subst. verloren über SO_4H_2 0,081 Grm. an Gewicht.

2) 0,428 Grm. gaben 0,8872 Grm. CO_2 u. 0,234 Grm. H_2O (0,242 Grm. C u. 0,026 Grm. H).

Berechnet	Gefunden.	
für $C_{10}H_{13}NO_4 + 1 aq.$	1.	2.
C = 56,87 %	—	56,74
H = 6,16 „	—	6,30
H ₂ O = 7,86 „	7,87	—

Versucht man den Aether in wässriger Lösung aus seinem salzsauren Salze abzuscheiden, so zersetzt er sich meist unter Bildung der Säure, wie der Schmelzpunkt von 210° anzeigt.

Es wurde versucht, den Aethylkomenaminsäureäther oder eine isomere Verbindung aus dem Silber- oder Bleisalz der Säure darzustellen, oder noch ein drittes Aethyl mit Hilfe der Salze des Aethers einzuführen. Es gelang dies aber weder aus dem Silber-, Blei- noch Kalisalz der Säure selbst, als auch ihres Aethers. Immer wurden durch Jodäthyl nur unkrystallisirbare Massen erhalten.

Dagegen gelang es leicht, eine Acetylverbindung darzustellen.

Monoacetyläthylpyromekonaminsäure.

Aethylkomenaminsäure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre während vier Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten war Alles in Lösung gegangen und die Flüssigkeit dunkel gefärbt. Beim Oeffnen des Rohres entwich viel Kohlensäure, was darauf schliessen liess, dass ein Derivat der Pyromekonsäure entstanden war.

Die mit Wasser verdünnte Lösung gab mit Eisenchlorid keine Färbung mehr, doch erschien dieselbe nach längerem Stehen, oder rascher beim Erhitzen, durch Zersetzung der Verbindung.

Das unangegriffene Acetyloxyd wurde verdampft, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und abgepresst und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, farblose, prismatische Krystalle ab.

Da die Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Mono- und Diacetylverbindung so nahe liegen, dass durch die Analyse kaum Aufschluss zu erwarten war, so

wurde nur die Stickstoffbestimmung ausgeführt, welche folgendes Resultat ergab:

0,3305 Grm. getrocknete Subst. gaben 23 Ccm. bei 19° und 752 Mm. Bar., entspr. 0,026 Grm. N.

Berechnet für die Monoacetylverbindung.	Gefunden.
N = 7,73 %	7,87 %

Die Substanz schmilzt im Röhrchen bei 140°. An der Luft und über SO_4H_2 verlieren die Krystalle nichts an Gewicht. Im Uhrglase auf 80° erwärmt, erweichen sie, wobei Krystallisationsbenzol fortgeht.

- 1) 0,700 Grm. Substanz verloren 0,215 Grm. bei 80°.
2) 0,458 „ „ „ 0,138 „ „ 80°.

Berechnet	Gefunden.	
für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$.	1.	2.
$\text{C}_6\text{H}_6 = 30,1 \%$	30,7	30,4

Aethylpyromekonaminsäure.

Um das Acetyl zu eliminiren, wurde die Verbindung einige Zeit mit Wasser gekocht, darauf auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es blieb ein dunkel gefärbter Rückstand, der längere Zeit mit siedendem Benzol behandelt wurde. Das Filtrat setzte nach dem Erkalten einen in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper ab, dessen Schmelzpunkt bei 166° liegt.

Zur Analyse wurde die Substanz über SO_4H_2 gestellt, wobei sie nichts an Gewicht verlor.

0,2014 Grm. Subst. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1215 Grm. H_2O und 0,4465 Grm. $\text{CO}_2 = 0,0135$ Grm. H und 0,1218 Grm. C.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$.	Gefunden.
C = 60,43 %	60,47 %
H = 6,48 „	6,70 „

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol.

Silbernitrat giebt mit der wässrigen Lösung einen Niederschlag. Ein Tropfen Ammoniak bringt aber sofort unter Zersetzung eine dunkle Fällung hervor. Essigsäures Blei und Chlorbarium fällen die Lösung auch bei Zusatz von

Ammoniak nicht. Kupfersulfat giebt in neutraler Lösung einen gelbgrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Eisenchlorid giebt die für die Stickstoffderivate der Komensäure charakteristische Färbung. Durch Sublimatlösung fällt sofort ein weisses Salz aus, das in heissem Wasser gelöst, sich beim Erkalten in schönen farblosen, flachen Nadeln abscheidet.

Erhitzt man freie Aethylkamenaminsäure im Oelbade auf 210° , so schmilzt sie unter starker Kohlensäureentwicklung. Nach dem Erkalten ist die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Sie wurde ebenfalls aus siedendem Benzol umkrystallisirt und schied sich daraus in farblosen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt: 166° , sowie alle Reactionen liessen sie mit Leichtigkeit als identisch mit dem aus der Acetylverbindung erhaltenen Körper erkennen, weshalb von einer Analyse Abstand genommen wurde.

In der Hoffnung, vielleicht Aufschluss zu erhalten, ob das Aethyl ein Hydroxylwasserstoffatom vertreten habe, also eine Aethoxyverbindung entstanden sei, wurde die Einwirkung von conc. HCl bei höheren Temperaturen studirt.

Einwirkung von conc. Salzsäure auf Aethylpyromekonaminsäure.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass bei 180° noch gar keine Einwirkung stattfindet, wurde die Temperatur während drei Stunden bei 240° erhalten. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich gar kein Druck. Der Inhalt war wasserklar. Auf dem Wasserbade eingedampft, hinterliess er eine weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Zuerst erscheint die Flüssigkeit nur milchig getrübt, scheidet aber nach kurzem Stehen schöne, seideglänzende Nadeln ab. Dieselben fangen bei 190° zu schmelzen an und sind bei 195° vollständig flüssig. An der Luft und über SO_2 verlieren sie nichts an Gewicht, ebensowenig bei 100° .

0,377 Grm. Subst. gaben 0,307 Grm. AgCl, entspr. 0,076 Grm. Cl.

Berechn. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$.

Cl = 20,2 %

Gefunden.

20,2 %

Als Gegenversuch wurde direct das salzsaure Salz der Aethylpyromekonaminsäure dargestellt, welches sich in allen Stücken als identisch mit der im Rohre bei 240° erhaltenen Verbindung erwies.

Salzsäure zersetzt also die Aethylpyromekonaminsäure bei 240° noch nicht, was doch wahrscheinlich der Fall wäre, wenn eine Aethoxylverbindung vorläge.

Oxydation der Aethylpyromekonaminsäure.

Diese Versuche wurden in der Voraussetzung unternommen, dass, wenn das Aethyl an Kohlenstoff gebunden ist, ähnlich wie z. B. bei Aethylpyridin, dasselbe durch Oxydation in Carboxyl übergehen müsse, und man auf diese Weise zu einer der Komenaminsäure isomeren Säure gelangen würde. Es ergaben sich aber dabei ganz andere Resultate.

Zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Aethylkomenaminsäure wurde die berechnete Menge übermangansaures Kali, ebenfalls in Wasser gelöst, langsam gefügt. Jeder Tropfen wurde sofort entfärbt, während deutlich der Geruch nach Aethylamin oder Ammoniak (und ganz schwach nach Carbylamin) auftrat. Nachdem der Braunstein sich abgeschieden, konnte aus dem Filtrat nur Oxalsäure gewonnen werden. Bei Anwendung von weniger Permanganat wurde neben Oxalsäure unveränderte Aethylkomenaminsäure zurückerhalten. Denselben Erfolg hatte die Oxydation auch, als die Säure in überschüssiger Natronlauge gelöst zur Anwendung kam.

Um das entweichende Gas bestimmen zu können, wurde der wässrigen Lösung der Säure vor der Oxydation ziemlich viel Salzsäure zugesetzt, so dass die frei werdende Base sofort gebunden wurde.

Nach beendigter Operation wurde das Filtrat mit Natronlauge destillirt und das Uebergehende in Salzsäure aufgefangen. Dieselbe hinterliess nach dem Eindampfen im Wasserbade eine weisse Krystallmasse, die in Alkohol löslich war und alle Reactionen des salzsauren Aethylamins zeigte: Geruch der mit Natron frei gemachten Base, Carbylamin-

geruch durch Chloroform und Kalilauge. Mit Platinchlorid entstand ein Doppelsalz, dessen Platingehalt genau für Aethylamin passte.

0,219 Grm. Platinsalz hinterliessen beim Glühen 0,086 Grm. Pt.

Berechnet	Gefunden.
für $\text{PtCl}_4 \cdot (\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \text{HCl})_2$.	
Pt = 39,2 %	39,27 %

Es wird demnach bei der Oxydation der Aethylkomenaminsäure Aethylamin abgespalten.

Dieses Ergebniss musste es wahrscheinlich machen, dass auch, wie dies von v. Pechmann¹⁾ für seine Cumalinderivate nachgewiesen wurde, durch Natriumamalgam ebenfalls Aethylamin abgespalten werden könne. Ein mit der Aethylpyromekonaminsäure angestellter Versuch täuschte auch diese Erwartung nicht.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Aethylpyromekonaminsäure.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Aethylpyromekonaminsäure 4procent. Natriumamalgam, so entweicht Wasserstoff, ohne dass die geringste Spur von Aethylamin auftritt. Dagegen macht sich der ammoniakalische Geruch beim Sieden bald bemerkbar. Die zum Auffangen der entweichenden Base vorgelegte Salzsäure hinterliess beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine krystallinische Masse, welche sich als salzsaures Aethylamin erwies. Chloroform und Kalilauge gaben den charakteristischen Geruch nach Carbylamin, Platinchlorid lieferte mit der Lösung Krystalle, welche mit einer aus salzsaurem Aethylamin bereiteten Probe vollständig übereinstimmten. Der geringen Menge wegen musste hier die Platinbestimmung unterlassen werden. Trotzdem unterliegt auch hier die Entwicklung von Aethylamin keinem Zweifel.

Verschiedene Versuche, Aethylkomenaminsäure oder eine ihr isomere Verbindung aus Komenaminsäure selbst darzustellen, misslangen leider sämmtlich.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1885, S. 318.

Ebenso gaben auch die Versuche über die Einwirkung von secundären, tertiären und Ammoniumbasen auf Komen-säure nur negative Resultate. In den Bereich der Untersuchung wurden Diäthylamin, Dimethylanilin und Tetraäthylammoniumoxydhydrat gezogen. Alle ergaben aber trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen nur schmierige Produkte, aus denen keine krystallinischen Körper gewonnen werden konnten. Nur in einigen Fällen wurde ein Theil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

Diese Versuche beweisen, dass die aus Mekonsäure (resp. Chelidonsäure) entstehenden stickstoffhaltigen Derivate ebenso constituirt sind, wie v. Pechmann's Cumalinsäureabkömmlinge, und zwar sprechen sie für die von Ost¹⁾ verworfene, später von v. Pechmann aufgenommene Annahme, jene Abkömmlinge seien als Derivate eines Pyridons, $C_6H_4O.NH$, zu betrachten, die Aethylkobenaminsäure speciell als $C_6H_3O \begin{cases} N.C_2H_5 \\ COOH \end{cases}$, weil sich das Aethyl nicht mit Salzsäure als Chloräthyl, wohl aber durch Natriumamalgam oder MnO_4K als Aethylamin abspalten lässt. Indessen ist das entgegenstehende Argument Ost's dadurch nicht widerlegt, und es wird vorläufig zur Annahme von Umlagerungen gegriffen werden müssen, um uns diese verschiedenen Reactionen begreiflich zu machen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Juli 1885.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 58.

Ueber das Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür;

von

R. Schneider.

Vor längerer Zeit habe ich in Pogg. Annalen Bd. 129 S. 634 eine kurze vorläufige Notiz über Schwefelcyan und Selencyan veröffentlicht. Etwas später (Januar 1868) habe ich in einer Mittheilung an die hiesige Academie der Wissenschaften einige nähere, das Schwefelcyan betreffende Angaben folgen lassen.¹⁾

Seitdem bin ich — oft freilich erst nach längeren Unterbrechungen — wiederholt zu diesem Gegenstande zurückgekehrt, ohne ihn indess in allen Richtungen verfolgen und erschöpfend behandeln zu können. Da ich nun nicht die Absicht habe, mich weiter damit zu beschäftigen, so theile ich an der Hand der mir vorliegenden älteren und neueren Aufzeichnungen die bisher gewonnenen Resultate mit, die weitere Durchforschung dieses interessanten Versuchsfeldes Anderen überlassend.

Werden in eine Auflösung von 1 Theil Schwefelchlorür (Siedep. 139°) in der 10—12 fachen Menge trockenen Schwefelkohlenstoffs 2 Theile völlig trocknes Cyansilber eingetragen, so findet nach kurzer Zeit Einwirkung statt und zwar unter beträchtlicher Erwärmung, die, wenn man nicht das Gefäß — am besten einen etwas langhalsigen Stehkolben — äusserlich stark abkühlt, sich leicht bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs steigert. Dabei verliert die Flüssigkeit allmählich die durch das Schwefelchlorür ihr ertheilte lichtgelbe Farbe, zugleich verschwindet der Geruch dieses letzteren und es macht sich anstatt dessen ein stechend riechender, die Augen zu Thränen reizender Dampf bemerkbar.

¹⁾ Berichte d. Königl. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1868, S. 81.

Nach beendigter Einwirkung und während des Erkaltens der Flüssigkeit scheiden sich aus dieser zahlreiche farblose, lebhaft glänzende Krystallblättchen aus. Um diese für sich zu gewinnen und von dem unlöslichen Rückstande (der, wie weiter unten gezeigt werden wird, wesentlich aus Chlorsilber besteht) zu trennen, erwärmt man den Inhalt des Kolbens vorsichtig auf 25° — 30° und filtrirt schnell über ein getrocknetes Filter unter Anwendung eines nach Plantamour's Princip construirten Wasserbadtrichters. Der unlösliche Rückstand im Kolben wird noch ein- oder ein paarmal mit einer kleineren Menge mässig erwärmten Schwefelkohlenstoffs behandelt, um ihm den grössten Theil der löslichen Substanz zu entziehen.

Aus dem Filtrat scheiden sich nun während des Erkaltens schnell jene farblosen glänzenden Krystallblätter wieder aus, — in besonders reichlicher Menge dann, wenn man das Gefäss durch Einstellen in Schnee oder in ein Frostgemisch von aussen stark abkühlt. Man giesst, wenn keine weitere Ausscheidung mehr stattfindet, die Flüssigkeit von der Krystallmasse ab und presst diese schnell zwischen starken Lagen von ganz trockenem Fliesspapier ab, bis sie völlig trocken erscheint. Man erhält auf diese Weise eine anfangs vollkommen farblose, prachtvoll atlasglänzende Krystallmasse, die einen äusserst stechend riechenden, die Augen heftig zu Thränen reizenden Dampf ausstösst.

Die von den Krystallen abgessene Flüssigkeit — die im Folgenden der Kürze wegen als „Mutterlauge“ bezeichnet werden soll — trocknet beim freiwilligen Verdunsten über Natronkalk zu einer dunkelgelben, festen, leicht zerreiblichen Masse ein. Von dieser wird weiter unten ausführlicher die Rede sein. Zunächst aber sollen der unlösliche Rückstand im Kolben und der farblose Krystallanschuss eingehend besprochen werden.

I. Unlöslicher Rückstand.

Derselbe erscheint unmittelbar nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff als ein rein weisses, grobkörniges, zu kleinen Klümpchen zusammengeballtes Pulver: dies aber

nimmt sehr bald, auch wenn es bei Luftabschluss aufbewahrt wird, eine lichtgelbe, allmählich eine citronengelbe Farbe an. Die gelbgewordene Masse stellt sich unter dem Mikroskop als ein durchaus gleichmässiges, vollkommen amorphes Pulver dar. Sie behält bei Lichtabschluss ihre gelbe Farbe unverändert bei, im Lichte dagegen färbt sie sich nach Art des Chlorsilbers allmählich dunkelblaugrau.

Die Analyse hat ergeben, dass dieses Pulver der Hauptsache nach aus Chlorsilber besteht, dem eine verhältnissmässig geringe Menge schwefelhaltiger organischer Substanz auf das Innigste beigemischt ist.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

1) 1,026 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter zersetzt, 0,744 Grm. Silber und 0,118 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,848 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,814 Grm. Chlorsilber.

3) 2,10 Grm. gaben, mit Kupferoxyd (und vorgelegtem Kupfer) verbrannt, 0,069 Grm. Kohlensäure.¹⁾

Diesen Versuchszahlen entsprechen in Procenten folgende Werthe:

72,51	Proc.	Silber
23,75	„	Chlor
1,51	„	Schwefel
0,90	„	Kohlenstoff
<hr/>		
98,87	Proc.	

Wie man sieht, stehen die für den Silber- und Chlorgehalt gefundenen Zahlen fast genau im Verhältniss der Atomgewichte beider Elemente, denn

$$108 : 35,5 = 72,51 : 23,83;$$

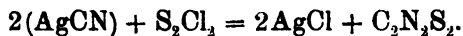
¹⁾ Es verdient bemerkt zu werden, dass bei dem Versuch, den Stickstoffgehalt dieser Substanz durch Verbrennen derselben mit Natronkalk zu bestimmen, keine Spur Ammoniak erhalten wurde. Es erklärt sich dies wohl daraus, dass das Chlorsilber sich mit dem Natron des Natronkalk zunächst in Chlornatrium und Silberoxyd umsetzt und dass letzteres in der Hitze Sauerstoff entwickelt, der, indem er den vorhandenen Wasserstoff verbrennt, die Bildung des Ammoniaks verhindert.

dem zu 1,5 Proc. gefundenen Schwefelgehalte aber entsprechen, wie aus dem weiter unten Mitgetheilten sich ergeben wird, etwa 3—3,5 Proc. schwefelhaltiger organischer Substanz. Diese Menge ist im Vergleich zu der des gefundenen Chlorsilbers (96,26 Proc.) zu klein, als dass man auf eine Verbindung nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen erkennen könnte. Ich bin daher geneigt, diese organische Substanz als eine unwesentliche Beimengung des Chlorsilbers zu betrachten, — eine Beimengung, die wahrscheinlich noch weit geringer gewesen sein würde, wenn das Auswaschen des Reaktions-Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff bis zur völligen Erschöpfung an löslicher Substanz fortgesetzt worden wäre, was indess vermieden wurde, um das Filtrat nicht bis zu einem unbequemen Volumen anwachsen zu lassen.

Das Verhalten des Rückstandes ist denn auch wesentlich das des Chlorsilbers, nur etwas modificirt durch die Gegenwart eben jener kleinen Menge schwefelhaltiger organischer Substanz. Beim Erhitzen schmilzt die Masse, nachdem sie eine Spur eines gelben Dampfes ausgestossen und sich vorübergehend hellbraun gefärbt hat; das geschmolzene Chlorsilber enthält aber ein wenig Schwefelsilber beigemengt. — Bei der Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure giebt sie einen grauen Rückstand von schwammigem Silber, dem wenig Schwefelsilber beigemengt ist und neben dem sich entwickelnden Wasserstoff tritt Schwefelwasserstoff in geringer Menge auf. — Concentrirte Schwefelsäure entzieht der Masse unter Hinterlassung von rein weissem Chlorsilber die organische Substanz; die Lösung der letzteren in Schwefelsäure lässt bei der Verdünnung mit Wasser ein hellgelbes flockiges Pulver fallen.

Da demnach der unlösliche Rückstand wesentlich aus Chlorsilber besteht und da folglich bei der Einwirkung des Schwefelchlortürs auf Cyansilber das Chlor vollständig auf das Silber übergeht, so konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass gleichzeitig auch der Schwefel ebenso vollständig auf das Cyan übertragen werde,

dass also ein einfacher Austausch stattfindet im Sinne der Zeichen:



Gesetzt, der Process verlief wirklich mit voller Glätte in dieser Richtung, so müsste neben Chlorsilber eine Verbindung von Cyan und Schwefel entstehen, die sich als Zweifach-Schwefelcyan oder Cyandisulfid bezeichnen liesse, und deren Zusammensetzung die des von Berzelius angenommenen Radicals Rhodan sein würde.

II. Farbloser Krystallanschuss.

Die aus Schwefelkohlenstoff angeschossene Krystallmasse ist also unmittelbar nach dem Trocknen und Abpressen zwischen Fliesspapier vollkommen farblos, besitzt ausgezeichneten Atlasglanz und einen penetranten Geruch, der gleichzeitig an den der Blausäure und den der schwefligen Säure, entfernt auch an den des Jodcyans, erinnert. Sie gewährt — wenigstens für das unbewaffnete Auge — den Anblick einer völlig homogenen Substanz. Sie ist in hohem Grade veränderlich: fast unmittelbar nach ihrer Darstellung fängt sie an sich lichtgelb zu färben, wird dann vorübergehend citronengelb, zuletzt dunkel pomeranzengelb und sie erfährt diese Veränderung selbst dann, wenn sie in zugschmolzenen Glasröhren und gegen das Licht geschützt aufbewahrt wird. Bemerkenswerth ist, dass sie auch nach dem Gelbwerden noch längere Zeit fast ebenso penetrant riecht, wie im ursprünglichen (farblosen) Zustande.

Bei der Behandlung mit kaltem Wasser giebt die farblose Krystallmasse unter theilweiser Lösung eine weissgetrübte Flüssigkeit, aus der sich beim Erwärmen eine dunkelgelbe körnige Substanz ausscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine starke Rhodanreaction. — Auch bei der Behandlung mit absolutem Alkohol liefert die farblose Krystallmasse eine durch Schwefelausscheidung weissgetrübte Flüssigkeit. In Aether löst sie sich anfangs klar und farblos auf, bald indess fängt auch diese Lösung an, sich durch Schwefelausscheidung schwach zu trüben.

Wird die frisch bereitete, noch nicht gelb gewordene Krystallmasse im trockenen Glasrohr erwärmt, so zeigt sich schon bei sehr mässiger Temperatur eine vom Auftreten eines gelben Dampfes begleitete Fulminationserscheinung; zugleich bekleiden sich die kälteren Theile der Gefässwand mit zarten farblosen Krystallblättern, während der Rückstand eine intensiv pomeranzengelbe Farbe annimmt. Auch nachdem die Krystallmasse einige Tage im dicht verschlossenen Gefässe aufbewahrt worden und gleichmässig gelb geworden ist, zeigt sie bei mässigem Erwärmen noch dasselbe Verhalten, nur verläuft die Fulmination in diesem Falle etwas träger. Dagegen wird beim Erwärmen der längere Zeit (etwa 2—3 Wochen) im dicht verschlossenen Gefässe aufbewahrten Krystallmasse eine Fulminationserscheinung nicht mehr beobachtet: die erwärmte Substanz giebt in diesem Falle einfach jenes aus farblosen Krystallblättchen bestehende Sublimat unter Hinterlassung eines dunkel pomeranzengelben krystallinisch-blättrigen Pulvers, das selbst beim Erhitzen auf 100° eine bemerkenswerthe Veränderung nicht mehr erleidet.

Die mit der hier beschriebenen Krystallmasse (und zwar mit Präparaten von verschiedenen Bereitungen) angestellten Analysen haben Folgendes ergeben:

I. Bereitung.

1) 0,140 Grm., mit Kalihydrat und Salpeter im Silbertiegel geschmolzen, gaben 0,530 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,179 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 0,147 Grm. Kohlensäure (u. 0,009 Grm. Wasser).¹⁾

¹⁾ Es würde nicht gerechtfertigt erscheinen, wenn man aus den bei dieser (und mehreren der später aufzuzählenden) Verbrennungen erhaltenen kleinen Wassermengen den Schluss ziehen wollte, dass in der untersuchten Substanz Wasserstoff als wesentlicher Bestandtheil enthalten sei. Schon der Umstand, dass bei der Darstellung der letzteren nur Stoffe angewendet wurden, die im reinen Zustande keinen Wasserstoff enthalten und die vor der Verwendung auf das Sorgfältigste entwässert worden waren, lässt die Annahme von Wasserstoff unter den wesentlichen Bestandtheilen der hier in Rede stehenden Substanz (sowie auch der weiter unten zu besprechenden Zersetzungsprodukte derselben) kaum statthaft erscheinen.

3) 0,155 Grm. gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,681 Grm. Platinsalmiak.

II. Bereitung.

1) 0,171 Grm. lieferten 0,731 Grm. Platinsalmiak.

2) 0,185 Grm. gaben 0,593 Grm. schwefelsauren Baryt. Ebenso wie bei der sub I. 1. aufgeführten und bei allen hier zunächst folgenden Schwefelbestimmungen wurde auch in diesem Falle die Substanz, um einem Verluste durch Verflüchtigung sicher vorzubeugen, zunächst in einem verschliessbaren Gefässe bis zur völligen Geruchlosigkeit mit verdünnter Kalilösung behandelt, darauf die Flüssigkeit in den Silberriegel übertragen, nach Zusatz einer hinreichenden Menge von reinem Salpeter zur Trockne gebracht und endlich der trockne Rückstand geschmolzen. Die wässrige Lösung der Schmelze wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, stark mit heissem Wasser verdünnt und durch Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt.

III. Bereitung.

1) 0,249 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,193 Grm. Kohlensäure (und 0,010 Grm. Wasser).

Ueberdies aber weiss jeder erfahrene Chemiker, was es mit diesen kleinen Wassermengen für eine Bewandniss hat und dass sie, wenn nicht anderweitig triftige Gründe für einen solchen sprechen, nicht ohne Weiteres auf einen Wasserstoffgehalt der untersuchten Substanz gedeutet werden dürfen, — man müsste denn mit derselben Willkühr verfahren, wie einst Gerhardt, indem er sich auf Grund der sehr geringen Wassermengen, die Liebig bei der Elementar-Analyse des Mellonkaliums erhalten hatte, für berechtigt hielt, Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil dieser Verbindung anzunehmen und Liebig's Formel in diesem Sinne eigenmächtig abzuändern. Es verdienen bei dieser Gelegenheit die denkwürdigen Worte in Erinnerung gebracht zu werden, mit denen Liebig (Ann. Chem. Pharm. 95, 259) damals diesen unberechtigten Uebergriff Gerhardt's zurückgewiesen hat. Er sagte unter Anderem wörtlich Folgendes:

„In den Verbrennungen organischer Körper erhält man, wie man weiss, auch bei wasserstofffreien Körpern stets eine gewisse Menge Wasser, und es ist ganz ausserordentlich schwierig und noch Keinem gelungen, eine solche Verbrennung zu machen und das Wasser dabei gänzlich auszuschliessen. In der Regel liefert deshalb dieses Verfahren bei wasserstoffhaltigen Substanzen etwas mehr Wasser, als dem Wasserstoffgehalte derselben entspricht, und es ist bis jetzt noch Niemandem, der einige Erfahrung in dieser Art von Arbeiten hat, eingefallen zu behaupten, dass eine Metallverbindung auf ein oder zwei Aequivalente Metall ein Aequivalent Wasserstoff enthalte, wenn die directe Bestimmung weniger Wasserstoff liefert, als man nach einer solchen Voraussetzung in der Form von Wasser erhalten müsste.“

- 2) 0,217 Grm. gaben 0,884 Grm. Platinsalmiak.
 3) 0,142 Grm. lieferten 0,562 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. Bereitung.

- 1) 0,198 Grm. gaben 0,251 Grm. Platin (aus dem erhaltenen Platinsalmiak).
 2) 0,134 Grm. gaben 0,507 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. Bereitung.

- 1) 0,168 Grm. gaben 0,184 Grm. Kohlensäure (und 0,004 Grm. Wasser).
 2) 0,150 Grm. lieferten 0,582 Grm. schwefelsauren Baryt.
 3) 0,140 Grm. gaben 0,560 Grm. Platinsalmiak.

Wie die folgende Zusammenstellung erkennen lässt, zeigen die gefundenen Zahlen, wenn sie auch nicht unerheblich von einander abweichen, doch im Ganzen eine unverkennbare Annäherung an die der Formel des Cyandisulfids ($C_2N_2S_2$) entsprechenden Werthe.

Berechnet nach $C_2N_2S_2$.	Gefunden.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 20,70 %	22,40	—	21,14	—	21,75
N = 24,13 „	25,54	26,8	24,70	25,8	25,20
S = 55,17 „	52,00	50,0	54,35	51,96	53,26
100,00	99,94		100,19		100,21

Die nicht unerheblichen Abweichungen, die diese Zahlen unter einander zeigen, liessen die untersuchte Substanz von vornherein nicht als eine einfache Verbindung nach constanten Verhältnissen erscheinen. Dagegen schien der Umstand, dass mit steigendem Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte regelmässig ein Sinken des Schwefelgehaltes und umgekehrt beobachtet wurde, für ein Gemenge zweier Stoffe zu sprechen, und zwar — da Kohlenstoff und Stickstoff stets annähernd in dem Verhältniss gefunden wurden, in dem sie Cyan bilden — für ein Gemenge eines schwefelreicheren und eines schwefelärmeren Cyansulfids.

Die mikroskopische Untersuchung des fraglichen Präparates bestätigt denn auch die aus den Daten der Analyse gefolgerte Heterogenität desselben: man beobachtet zum Theil lange schmale, häufig pfriemförmig zugespitzte, zum Theil kürzere, an den Enden stumpfwinklig begrenzte Kry-

stallblättchen, und man erkennt zugleich deutlich, wie ein Theil der Krystalle schon nach kurzem Verweilen auf dem Objectglase durch Verflüchtigung verschwindet, während die zurückbleibenden ziemlich schnell eine hellgelbe Farbe annehmen.

Wiederholte Versuche, durch partielle Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff eine Trennung der verschiedenen Gemengtheile zu bewirken, haben nicht zu befriedigenden Resultaten geführt; zwar hat sich herausgestellt, dass der erste Anschuss gewöhnlich schwefelreicher ist, als die folgenden, doch hat sich zugleich gezeigt, dass die einzelnen Anschüsse selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht von ganz gleichmässiger Beschaffenheit erhalten werden.

Günstigere Resultate sind im Wege der Sublimation erzielt worden.

Wie bereits oben angedeutet wurde, giebt die aus Schwefelkohlenstoff angeschossene farblose Krystallmasse bei mässigem Erwärmen ein Sublimat von farblosen Krystallblättchen unter Hinterlassung eines pomeranzengelben Pulvers von krystallinisch-blättriger Beschaffenheit; beim Erwärmen des frisch bereiteten Präparates zeigt sich zugleich unter Auftreten eines gelben Dampfes eine schwache Fulmination, — ein Verhalten, welches an dem einige Zeit im verschlossenen Gefässe aufbewahrten Präparate nicht mehr beobachtet wird. — Da nun die Fulmination möglicherweise von einer partiellen Zersetzung des ursprünglichen Präparates begleitet sein konnte, so habe ich das letztere, ehe es der Sublimation unterworfen wurde, so lange im dichtverschlossenen Glasrohr aufbewahrt, bis eine kleine Probe desselben bei mässigem Erwärmen eine Fulminationserscheinung nicht mehr zeigte.

Erwärmt man das Präparat von dieser Beschaffenheit in einer trockenen weiten Glasröhre in einem langsamen Strome trockener Luft oder trockener Kohlensäure vorsichtig auf 25° — 30° , so erfüllt sich die Röhre vor der erwärmten Stelle alsbald mit einem reichlichen Sublimat von schönen farblosen, zum Theil lebhaft irisirenden rhombischen Krystallblättern, die bei wenig erhöhter Temperatur zu einer farb-

196 Schneider: Ueber das Verhalten des Cyansilbers
losen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit
schmelzen.

Anstatt in einem Glasrohr kann man die Sublimation
auch auf die Weise ausführen, dass man das Präparat auf
einer geräumigen, flachen Glasschale in dünner Schicht aus-
breitet, ein Becherglas mit möglichst dicht schliessendem
Rande darüber stülpt und die Schale auf einem Luftbade
ganz vorsichtig und mässig erwärmt. Man beobachtet, wenn
man sich dieses letzteren Arrangements bedient, und wenn
man zugleich in etwas grösserem Maasstabe arbeitet, Subli-
mationserscheinungen der schönsten Art, denen vergleichbar,
die die Sublimation der Benzoësäure darbietet.

Von dem dunkelgelben Sublimationsrückstande,
der noch das krystallinisch-blättrige Gefüge der ursprün-
glichen Krystallmasse zeigt, und der vollkommen geruchlos
ist, soll weiter unten die Rede sein.

Das farblose Sublimat besteht, wie die folgenden
Analysen zeigen werden, aus Einfach-Schwefelcyan
= $(CN)_2S$.

I. Darstellung. Vollkommen farblose Krystallblätter.

1) 0,186 Grm. gaben 0,860 Grm. schwefelsauren Baryt. Bei dieser
wie bei den folgenden Schwefelbestimmungen wurde, um Verlusten
vorzubeugen, ebenso verfahren, wie oben S. 193 unter II. 2) an-
gegeben ist.

2) 0,114 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk
0,601 Grm. Platinsalmiak.

3) 0,154 Grm. gaben 0,161 Grm. Kohlensäure.

II. Darstellung. Nach mehrtägiger Aufbewahrung im ver-
schlossenen Gefässe lichtgelb gewordene Krystallblätter.

1) 0,162 Grm. gaben 0,452 Grm. schwefelsauren Baryt.

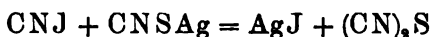
2) 0,248 Grm. gaben 0,254 Grm. Kohlensäure.

3) 0,247 Grm. gaben soviel Ammoniak, dass dadurch 5,8 Ccm.
Normal-Schwefelsäure gesättigt wurden.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel des Einfach-
Schwefelcyans in genügender Uebereinstimmung, wie die fol-
gende Zusammenstellung zeigt.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
$C_2 = 24 = 28,57 \%$	28,50	27,93
$N_2 = 28 = 33,33 \text{ ,,}$	33,06	32,88
$S = 32 = 38,10 \text{ ,,}$	38,38	38,32
100,00	99,94	99,13

Das Einfach-Schwefelcyan wurde zuerst im Jahre 1828 von Lassaigne¹⁾ als das Produkt der Einwirkung von Chlorschwefel auf Cyanquecksilber beobachtet. Später (1861) hat Linnemann²⁾ gezeigt, dass diese Verbindung auch bei der Einwirkung von Jodcyan auf Rhodansilber nach der Gleichung



entsteht, und er hat dieselbe zum Gegenstand einer genauen Untersuchung gemacht.

Was die Eigenschaften und das Verhalten des Einfach-Schwefelcyans betrifft, so habe ich die darauf bezüglichen Angaben Linnemann's im Allgemeinen bestätigt gefunden. Die Verbindung löst sich leicht und vollständig in Wasser, Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff; auch ist sie, wie ich hinzufügen kann, in Bromäthyl, Jodäthyl, Chloroform, Benzol und Bittermandelöl in erheblicher Menge löslich.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung in der Kälte keine Rhodanreaction; nach dem Kochen der wässrigen Lösung tritt dieselbe schwach ein, nach dem Kochen mit Kalilösung stark, weil sich nun die Zersetzung im Sinne der Zeichen



vollendet hat.

Das Einfach-Schwefelcyan schmilzt leicht zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der Geruch desselben ist äusserst penetrant, an den des Jodcyans erinnernd, und sein Dampf wirkt eingeathmet ent-

¹⁾ Ann. chim. phys. 39, 117.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 36.

schieden nachtheilig auf den Organismus; bei mir wenigstens haben sich in Folge jedesmaligen Arbeitens mit diesem Präparate Eingenommenheit des Kopfes und Schlaflosigkeit als unbequeme Nachwirkungen eingestellt. Die Augen reizt der Dampf heftig zu Thränen.

Linnemann hat (l. c.) darauf aufmerksam gemacht, dass das Einfach-Schwefelcyan bei der Aufbewahrung an feuchter Luft sich allmählich in ein gelbes, äusserlich dem Pseudoschwefelcyan ähnliches, in der Zusammensetzung von diesem aber wesentlich abweichendes Pulver verwandelt, das übrigens (nach Linnemann) stets die Elemente des Wassers enthält.

Aber auch bei völlig abgehaltener Feuchtigkeit aufbewahrt, ist das Einfach-Schwefelcyan, wie ich beobachtet habe, nicht unbedingt haltbar. Im ganz trocknen, zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt, bleibt es zwar einige Wochen hindurch farblos und anscheinend ganz unverändert; nach längerer Zeit aber färbt es sich zunächst an einzelnen Stellen, später durch die ganze Masse hellgelb, und es ist dann in siedendem Schwefelkohlenstoff nicht mehr ganz löslich, sondern hinterlässt variable Mengen eines gelben, nach dem Trocknen völlig geruchlosen Pulvers.

Auch wenn völlig trockenes Einfach-Schwefelcyan im zugeschmolzenen Glasrohr bis gegen 100° erhitzt wird, verwandelt es sich schnell in eine gelbe, zum kleineren Theil in Schwefelkohlenstoff unlösliche Substanz.

Ich habe diese gelben Körper nicht in genügender Menge erhalten, um ihre Zusammensetzung und ihre Beziehung zum Einfach-Schwefelcyan näher feststellen zu können; vielleicht stehen sie zum letzteren, wie dies auch schon Linnemann vermuthet hat, in dem Verhältniss polymerer Modificationen.

Der nach dem Absublimiren des Einfach-Schwefelcyans hinterbleibende dunkelgelbe Rückstand zeigt, wie schon gesagt, noch deutlich das krystallinisch-blättrige Gefüge der ursprünglichen farblosen Krystallmasse. Derselbe ist geruchlos oder besitzt doch höchstens noch einen schwachen, übrigens

von dem des Einfach-Schwefelcyans wesentlich verschiedenen Geruch. Er ist der Hauptmasse nach unlöslich in Schwefelkohlenstoff; was siedender Schwefelkohlenstoff daraus auszieht, besteht in ein wenig Schwefel und einer geringen Menge einer organischen Substanz, die beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs in schmalen, anfangs farblosen, sich an der Luft schnell gelb färbenden Krystallblättchen von rhombischem Habitus anschießt.

Der mit Schwefelkohlenstoff völlig erschöpfte Rest ist ein vollkommen geruchloses, dunkel pomeranzengelbes, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver, welches unter dem Mikroskop ganz homogen und durchaus krystallinisch erscheint.

Die mit diesem (bei 100° getrockneten) Körper, und zwar mit Proben von verschiedenen Bereitungen angestellten Analysen haben Folgendes ergeben:

I. Bereitung.

- 1) 0,090 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,269 Grm. Platinsalmiak.
- 2) 0,147 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,696 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 3) 0,215 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,129 Grm. Kohlensäure (und 0,011 Grm. Wasser).

II. Bereitung.

- 1) 0,120 Grm. gaben 0,568 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,302 Grm. gaben 0,183 Grm. Kohlensäure (und 0,012 Grm. Wasser).

III. Bereitung.

- 1) 0,101 Grm. gaben 0,475 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,3065 Grm. gaben eine Menge Ammoniak, die 4,11 Ccm. Normal-Schwefelsäure sättigte.

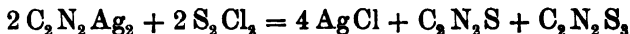
Diese Zahlen führen zu der Formel $C_2N_2S_3$, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet.	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$C_2 = 24$ 16,21 %	16,32	16,28	—
$N_2 = 28$ 18,99 „	18,75	—	18,77
$S_3 = 96$ 64,80 „	64,90	65,00	64,55
148 100,00	99,97		

Die fragliche Substanz kann also als Dreifach-Schwefelcyan oder als Cyantrisulfid bezeichnet werden. Sie liesse sich auch betrachten als Cyanhypersulfid und als das Analogon des Wasserstoffhypersulfids, H_2S_3 , welches zwar nicht im isolirten Zustande bekannt, das aber in einer schön krystallisirenden Verbindung mit Strychnin von A. W. Hofmann¹⁾ beobachtet worden ist.

Demnach wäre die ursprüngliche, aus Schwefelkohlenstoff angeschossene, farblose Krystallmasse wesentlich ein Gemenge von Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan. Das letztere, anfänglich in seiner (in Schwefelkohlenstoff) löslichen Modification im Krystallanschluss enthalten, geht allmählich von selbst, und zwar unter Gelbfärbung, in die unlösliche Modification über. Dieser Uebergang findet bei mässigem Erwärmen der farblosen Krystallmasse plötzlich statt und ist in diesem Falle von der Erscheinung einer schwachen Fulmination begleitet.

Die Ausbeute an trockner farbloser Krystallmasse betrug bei den verschiedenen Bereitungen 20—22 Proc. vom Gewichte des angewandten Cyansilbers; davon bestanden im Durchschnitt 8—11 Proc. aus Einfach- und 14—11 Proc. aus Dreifach-Schwefelcyan. Da aber allem Anschein nach die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf das Cyansilber nach der Gleichung:



verläuft, so würden 100 Thln. Cyansilber zusammen 43,28 Thele. Cyansulfide (Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan) entsprechen. Hiernach war klar, dass in der vom Krystallanschluss abfiltrirten oder abgegossenen Flüssigkeit (Mutterlauge) noch eine erhebliche Menge von Cyansulfiden enthalten sein musste.

III. Mutterlauge.

Stellt man die Mutterlauge, wie sie ist, oder nachdem der grössere Theil des Schwefelkohlenstoffs in einer Retorte bei mässiger Wasserbadwärme davon abdestillirt wor-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1868, S. 81.

den ist, unter eine Glocke über Schwefelsäure und Natronkalk, so trocknet dieselbe, nachdem mit dem Schwefelkohlenstoff eine erhebliche Menge Einfach-Schwefelcyan verdunstet ist, zu einer dunkel pomeranzengelben, undeutlich krystallinischen, brüchigen und leicht zerreiblichen Masse ein. Diese enthält, wie ihr Geruch ausweist, immer noch etwas Einfach-Schwefelcyan, lässt dasselbe aber, wenn sie nach dem Zerreiben einige Zeit über Schwefelsäure gestellt wird, allmählich entweichen.

Das zurückbleibende, dunkel pomeranzengelbe Pulver giebt, mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt, an diesen eine nicht ganz unbedeutende Menge von Schwefel ab, ausserdem aber etwas organische Substanz, welche letztere nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs neben dem Schwefel theils in schmalen, anfangs farblosen, sich bald gelb färbenden Krystallblättchen anschiesst, theils als eine intensiv gelbe, zähflüssige, langsam eintrocknende Masse hinterbleibt. Ich vermag über die Zusammensetzung dieser letzteren Substanzen nichts Näheres anzugeben, da ich dieselben nicht genügend rein und nicht in genügender Menge für die Analyse habe gewinnen können.

Auch über die Ausscheidung des freien Schwefels, der dem pomeranzengelben Pulver durch Schwefelkohlenstoff in ziemlich erheblicher Menge entzogen wird, vermag ich keine nähere Auskunft zu geben. Fast scheint es, als wenn das Dreifach-Schwefelcyan, längere Zeit in Schwefelkohlenstoff gelöst, eine partielle Spaltung in freien Schwefel und ein schwefelärmeres Cyansulfid erfahre.

Der mit siedendem Schwefelkohlenstoff vollkommen erschöpfte Rückstand besitzt dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung, wie das aus der farblosen Krystallmasse als Sublimationsrückstand erhaltene gelbe Dreifach-Schwefelcyan.

Die damit angestellten Analysen haben nämlich Folgendes ergeben:

- 1) 0,156 Grm. gaben 0,460 Grm. Platinsalmiak.
- 2) 0,149 Grm. gaben 0,700 Grm. schwefelsauren Baryt.

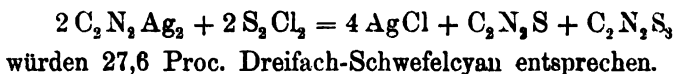
202 Schneider: Ueber das Verhalten des Cyansilbers

3) 0,248 Grm. gaben 0,147 Grm. Kohlensäure (und 0,007 Grm. Wasser).

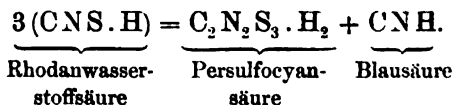
4) 0,153 Grm. gaben 0,720 Grm. schwefelsauren Baryt.

Berechnet		Gefunden.			
nach $C_2N_2S_3$.		1.	2.	3.	4.
C	16,21 %	—	—	16,49	—
N	18,99 „	18,47	—	—	—
S	64,80 „	—	64,52	—	64,65

Die Menge des aus der Mutterlauge gewonnenen Dreifach-Schwefelcyans hat bei den verschiedenen Bereitungen etwas mehr betragen, als die aus dem farblosen Krystallanschuss erhaltene. Die Gesamtausbeute an dieser Verbindung beläuft sich demnach auf 24—25 Proc. vom Gewichte des angewandten Cyansilbers. Der Zersetzungsgleichung:



Aus dem Vorstehenden darf, wie ich glaube, gefolgert werden, dass bei der Einwirkung des Schwefelchlorürs auf das Cyansilber zunächst ein Körper von der Zusammensetzung des Zweifach-Schwefelcyans (Rhodans) gebildet wird. Dieses aber scheint für sich nicht bestehen zu können, sondern es zerfällt schnell in Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan, — ähnlich der Rhodanwasserstoffsäure, die, im trocknen Zustande abgeschieden, bekanntlich eine schnelle Spaltung in Persulfocyanensäure und Blausäure erfährt.

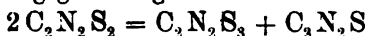


Der Umstand, dass die aus Schwefelkohlenstoff angeschossene farblose Krystallmasse bei verschiedenen Darstellungen nicht von gleicher Zusammensetzung erhalten wurde,

beweist deutlich, dass die Spaltung des Zweifach-Schwefelcyans in Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan sofort nach der Einwirkung des Schwefelchlorürs auf das Cyansilber stattfindet. Bestände die Krystallmasse, wie ich selbst früher zu glauben geneigt war, anfänglich aus unzersetztem Zweifach-Schwefelcyan und erführe sie erst nachträglich die Spaltung, so müsste sie stets dieselbe procentische Zusammensetzung zeigen, und das Verhältniss, in dem das Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan (bei der Sublimation) daraus abgeschieden werden, müsste ein constantes sein. Beides indess ist nicht der Fall.

Die Schwankungen, die die farblose Krystallmasse hinsichtlich des Gehalts an Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan zeigt, sind übrigens ziemlich bedeutend, denn es wurden bei den verschiedenen Sublimationsversuchen zwischen 49 und 63 Proc. Dreifach-Schwefelcyan als Rückstand erhalten.

Diese Schwankungen haben nichts Befremdliches, wenn man berücksichtigt, dass das Einfach- und das Dreifach-Schwefelcyan in Schwefelkohlenstoff schwerlich gleich leicht löslich sind, — dass ferner bei den verschiedenen Bereitungen des Präparates die Menge des angewandten Schwefelkohlenstoffs und die Temperatur desselben nicht immer genau dieselben waren, — dass endlich nicht immer die vereinigten Krystallansätze, sondern einzelne Fractionen derselben zur Analyse benutzt wurden. Bei alledem bleibt es auffallend, dass in den meisten Fällen der Gehalt der Krystallmasse an Einfach-Schwefelcyan erheblich grösser, der an Dreifach-Schwefelcyan dagegen entsprechend kleiner gefunden wurde, als die Zersetzungsgleichung:



es verlangt. Nach dieser Gleichung müssten nämlich auf
36,2 The. Einfach-Schwefelcyan
63,8 „ Dreifach-Schwefelcyan

erhalten werden. Nur in einem einzigen Falle und zwar bei der Substanz von Bereitung III (s. oben S. 193) wurde annähernd dieses Verhältniss beobachtet; in allen anderen Fällen wurde ein Ueberschuss von Einfach-Schwefelcyan gefunden.

Hieraus erklärt es sich denn auch zur Genüge, dass bei den oben (S. 194) mitgetheilten Elementaranalysen der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der farblosen Krystallmasse stets etwas höher, der Schwefelgehalt dagegen etwas niedriger gefunden wurde, als der empirischen Formel $C_2N_2S_2$ entspricht.

Uebrigens verdient bemerkt zu werden, dass für jedes der näher untersuchten Präparate zwischen den Ergebnissen der Elementaranalyse und dem Verhältnisse, in dem Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan bei der Spaltung erhalten wurden, eine nahe Uebereinstimmung stattfindet. In der That findet man, wenn man die erhaltenen Mengen von Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan auf die elementaren Bestandtheile berechnet, Zahlen, die den bei der Elementaranalyse beobachteten Werthen ziemlich nahe liegen. Die beiden folgenden Beispiele mögen dies veranschaulichen:

I. In dem Präparate von Bereitung III. (s. oben S. 193) wurden 37 % Einfach- und 63 % Dreifach-Schwefelcyan gefunden.

37 % Einfach-Schwefelcyan enthalten:	63 % Dreifach-Schwefelcyan enthalten:	Die Elementar-Analyse ergab:
10,57 % C	+ 10,20 % C = 20,77	21,14 % C
12,33 „ N	+ 11,90 „ N = 24,23	24,70 „ N
14,09 „ S	+ 40,80 „ S = 54,89	54,85 „ S

II. Im dem Präparate von Bereitung IV. wurden nahezu 50 % Einfach- und 50 % Dreifach-Schwefelcyan gefunden.

50 % Einfach-Schwefelcyan enthalten:	50 % Dreifach-Schwefelcyan enthalten:	Die Elementar-Analyse ergab:
14,29 % C	+ 8,1 % C = 22,39 %	22,24 % C
16,66 „ N	+ 9,5 „ N = 26,16 „	25,80 „ N
19,05 „ S	+ 32,4 „ S = 51,45 „	51,96 „ S

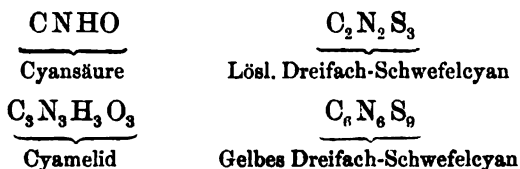
Eigenschaften und Verhalten des Dreifach-Schwefelcyans.

Ueber die Eigenschaften des (in Schwefelkohlenstoff) löslichen Dreifach-Schwefelcyans vermag ich nur wenig anzugeben, da diese Substanz bei ihrer grossen Veränderlichkeit für eine nähere Untersuchung kaum zugänglich

ist. Sie muss, wie die Farblosigkeit des oben S. 191 besprochenen Krystallanschlusses ausweist, im unveränderten Zustande farblos sein, geht aber bald von selbst unter Gelbfärbung in die unlösliche Modification über; beim Erwärmen findet dieser Uebergang plötzlich und unter den Erscheinungen einer schwachen Fulmination statt.

Wie das Verhalten jenes Krystallanschlusses weiter erkennen lässt, ist das farblose Dreifach-Schwefelcyan in Wasser und Weingeist nicht ohne Zersetzung löslich: es scheidet beim Schütteln mit diesen Flüssigkeiten eine dunkelgelbe, körnige, schwefelreiche Substanz ab und giebt eine Lösung, die sehr bald durch Schwefelausscheidung weiss getrübt wird. Diese Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine starke Rhodanreaction.

Die Erscheinungen, unter denen das farblose Dreifach-Schwefelcyan in die gelbe unlösliche Modification übergeht, machen es wahrscheinlich, dass letztere ein einfaches Polymeres von jenem ist und dass beide in ähnlicher Beziehung zu einander stehen, wie etwa Cyansäure zu Cyamelid.



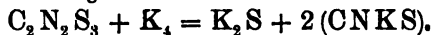
Ebensowenig indessen, wie für das Cyamelid die Formel $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$ als feststehender Molecularausdruck angesehen werden kann, ebensowenig lässt sich mit Bestimmtheit behaupten, dass dem gelben Dreifach-Schwefelcyan wirklich die Molecularformel $\text{C}_6\text{N}_6\text{S}_9$ zukomme, wenschon gewisse Zersetzungserscheinungen, die die Verbindung darbietet, zu Gunsten dieser Formel zu sprechen scheinen.

Das unlösliche Dreifach-Schwefelcyan erinnert, wie man aus dem Folgenden ersehen wird, durch seine äusseren Eigenschaften und durch sein Verhalten in mehr als einer Beziehung an das sogenannte Pseudo-Schwefelcyan, doch unterscheidet es sich von diesem wesentlich durch seine

Zusammensetzung; von der Persulfocyansäure aber, der es hinsichtlich seiner Zusammensetzung nahesteht, weicht es — ganz abgesehen davon, dass es im reinen Zustande keinen Wasserstoff enthält — in seinen Eigenschaften so erheblich ab, dass es gar nicht damit verwechselt werden kann.

Seine Eigenschaften sind folgende: krystallinisches, licht pomeranzengelbes Pulver (von der Farbe des gepulverten Kaliumbichromats), vollkommen geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenpigmente. In Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es vollkommen unlöslich. Wird von Salzsäure, selbst beim Kochen damit, nicht bemerkbar angegriffen. Siedende Salpetersäure löst es allmählich unter Entwicklung von Kohlensäure und unter Bildung von Schwefelsäure; eine ähnliche Wirkung hat Königswasser, nur erfolgt die Zersetzung und vollständige Auflösung weit schneller. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung zu einer farblosen oder fast farblosen Flüssigkeit aufgelöst und durch Wasser aus dieser Lösung — wie es scheint — unverändert wieder gefällt.

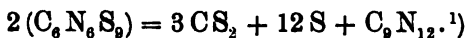
Wird die Verbindung im Gemenge mit Kalium mässig erhitzt, so findet unter Lichterscheinung eine schwache Detonation statt; der Rückstand giebt bei der Behandlung mit Wasser eine gelbliche Lösung, in der Schwefelkalium und Rhodankalium enthalten sind. Es scheint demnach unter den angedeuteten Umständen eine Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung einzutreten:



Beim Erwärmen mit stark concentrirter Kalilauge löst sich das gelbe Dreifach-Schwefelcyan ohne Ammoniakentwicklung mit dunkelgelber Farbe; die stark mit Wasser verdünnte klare Lösung giebt beim Uebersättigen mit stark verdünnter Salzsäure einen hellgelben flockigen Niederschlag, der selbst in heissem Wasser unlöslich ist und der die Eigenschaften einer schwachen Säure zu besitzen scheint. Auf eine nähere Untersuchung dieser Substanz bin ich nicht eingegangen.

Wird gelbes Dreifach-Schwefelcyan in einer kleinen Retorte mässig erhitzt, so entweichen Schwefelkohlenstoff und

Schwefel in reichlicher Menge unter Hinterlassung eines schwefelfreien, schmutzig gelben Pulvers, das bei der angewandten Temperatur keine weitere Veränderung erleidet. Die hierbei stattfindende Zersetzung verläuft allem Anschein nach im Sinne der folgenden Gleichung:



Was mich in dieser Annahme besonders bestärkt, ist das zwischen dem angewandten Dreifach-Schwefelcyan und dem davon erhaltenen schwefelfreien Rückstande beobachtete Gewichtsverhältniss. Wenn nämlich die Zersetzung der obigen Gleichung gemäss verläuft, so müssen von 100 Thln. trocknen Dreifach-Schwefelcyans 31,08 Thle. Rückstand hinterbleiben.

1) 0,340 Grm. mit Schwefelkohlenstoff behandeltes und vollkommen trockenes Dreifach-Schwefelcyan hinterliessen 0,104 Grm. schwefelfreien Rückstand.

2) 1,009 Grm. derselben Substanz gaben 0,314 Grm. schwefelfreien Rückstand.

	Theorie.	Versuch.	
		1.	2.
Schwefelfreier Rückstand	31,08	30,6	31,12

Der nach dem Erhitzen hinterbleibende schwefelfreie Rückstand bildet, wie gesagt, ein durchaus gleichmässiges, schmutzig gelbes oder licht bräunlich gelbes, leichtes, stark abfärbendes Pulver, äusserlich dem rohen Mellon Liebig's zum Verwechseln ähnlich. Wie dieses zersetzt es sich auch bei stärkerem Erhitzen ohne Rückstand in gasförmige Produkte; die dabei auftretenden Gase bestehen wesentlich nur aus Cyan und Stickstoff. Das Verhältniss, in dem diese beiden Gase hierbei auftreten, ist fast genau das von 3 Vol. Cyan auf 1 Vol. Stickstoff, wie die folgenden beiden Versuche zeigen, zu denen zwei in der mittleren Periode der Zersetzung aufgefangene Gasproben verwendet wurden.

¹⁾ Selbstverständlich kann es nicht als völlig erwiesen gelten, dass die wahre Moleculargrösse der zurückbleibenden schwefelfreien Verbindung durch die Zeichen C_6N_{12} ausgedrückt wird; nach der Bildungsweise der Verbindung kann indess für diese Formel einige Wahrscheinlichkeit in Anspruch genommen werden.

I. Angewandtes Gasvolumen = 183 Cem.

Durch KHO nicht absorbir-

barer Gasrest = 47 „ = 25,68 Vol. Proc. Stickstoff.

Durch KHO absorbirt . . = 186 Cem. = 74,32 Vol. Proc. Cyangas.

II. Angewandtes Gasvolumen = 202 Cem.

Durch KHO nicht absorbir-

barer Gasrest = 51 „ = 25,25 Vol. Proc. Stickstoff.

Durch KHO absorbirt . . = 151 Cem. = 74,75 Vol. Proc. Cyangas.

Diese Versuchsergebnisse machen es, wie ich glaube, in hohem Grade wahrscheinlich, dass der beim Erhitzen des Dreifach-Schwefelcyans hinterbleibende, schwefelfreie Zersetzungsrückstand als wesentliche Bestandtheile in der That nur Kohlenstoff und Stickstoff enthält, und zwar im Verhältniss von 3 : 4 Atomen, wie die obige Formel es ausdrückt.

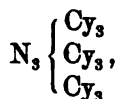
Leider vermag ich zur weiteren Bestätigung dieser Angaben brauchbares analytisches Material nicht beizubringen. Zwar finden sich unter meinen älteren Notizen einige, auf diesen Gegenstand bezügliche Versuchszahlen verzeichnet, doch zeigen dieselben — wohl wegen nicht völliger Reinheit des bei den ersten Darstellungen erhaltenen Präparates — nicht Uebereinstimmung genug, als dass ich ihnen besonderen Werth beizulegen vermöchte. Ich ziehe daher vor, betreffs dieses Theils der vorliegenden Untersuchung meine Armuth an sicherem analytischen Beweismaterial offen zu bekennen, anstatt Zahlen von zweifelhaftem Werthe mitzuthemen.

Uebrigens darf in dem vorliegenden Falle die Beweiskraft der Elementaranalyse nicht zu hoch angeschlagen werden. Man wolle nicht übersehen, dass es sich hier um einen Zersetzungsrückstand handelt, auf dessen Beschaffenheit und Zusammensetzung alle Veränderungen, die der ursprüngliche Krystallanschuss in den verschiedenen Stadien der Bearbeitung unter atmosphärischen und sonstigen Einflüssen erfährt, nothwendigerweise einen störenden Rückschlag ausüben müssen. Da überdies die in Rede stehende Substanz in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, und da sie auch nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, — sich also den reinigenden Wirkungen der Krystallisation und Subli-

mation unzugänglich erweist, so ist es ausserordentlich schwierig, sie im völlig normalen und reinen Zustande zur Analyse zu bringen.

Gleichwohl erscheint es dringend geboten, durch eine grössere Zahl von Elementaranalysen die empirische Formel C_3N_4 auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Zu meinem Bedauern bin ich selbst aus unten¹⁾ dargelegten Gründen nicht in der Lage, dies noch fehlende analytische Detail beibringen zu können, — umsoweniger, als älteres Untersuchungsmaterial mir nicht mehr vorliegt und also auf eine völlige Neudarstellung des Präparates, die ich zu scheuen habe, zurückgegriffen werden müsste.

Sollte sich bei dieser ergänzenden Untersuchung das durch die empirische Formel C_3N_4 (oder wahrscheinlich richtiger $C_3N_{1.5}$) ausgedrückte Verhältniss bestätigt finden, woran zu zweifeln ich keinen Grund habe, so könnte die fragliche Substanz vielleicht im Sinne der Zeichen:



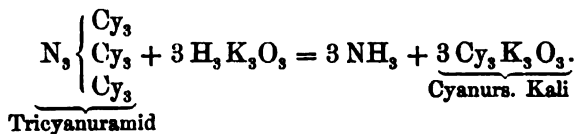
d. h. als Dreifach-Tricyanamid oder Tricyanuramid aufgefasst werden.

Die Zulässigkeit dieser Anschauungsweise müsste freilich zunächst noch durch besondere Versuche erwiesen werden. Eine gewichtige Stütze für dieselbe würde gewonnen sein, wenn sich herausstellen sollte, dass die fragliche Sub-

¹⁾ Nach zweimaliger, glücklich überstandener Augenoperation habe ich nämlich allen Grund, mit der wiedererlangten Sehkraft behälterisch umzugehen und mich allen Stoffen fern zu halten, die eine belästigende oder nachtheilige Einwirkung auf die Augen auszuüben pflegen. Dass der Dampf des schon bei mittlerer Temperatur sehr flüchtigen Einfach-Schwefelcyans mit Recht diesen Stoffen beigezählt wird, werden mir alle Chemiker bestätigen, welche sich jemals mit dieser Substanz beschäftigt und die sie in grösseren Mengen unter den Händen gehabt haben.

Ich muss daher die Ausfüllung der unverkennbaren Lücke, die die vorliegende Untersuchung in der angedeuteten Richtung aufweist, nothgedrungen Anderen überlassen.

stanz beim Schmelzen mit Aetzkali eine Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung erführe:



Auch die experimentelle Entscheidung dieser Frage muss ich aus oben angedeuteten Gründen Anderen überlassen.

Berlin, im Juni 1885.

Bemerkung zu vorstehender Abhandlung.

Unter Zustimmung des Hrn. R. Schneider habe ich das Produkt der Zersetzung des Dreifach-Schwefelcyans von Hrn. Reed im hiesigen Laboratorium darstellen und untersuchen lassen. Da die oben mitgetheilten Beobachtungen keinen Zweifel bezüglich der empirischen Zusammensetzung dieser Verbindung: C_3N_4 aufkommen liessen, so galt es, die Annahme des Hrn. Verf., dass dieselbe Tricyanuramid sei, auf ihre Zulässigkeit zu prüfen.

Durch Einwirkung schmelzenden Kalis wurde Cyanursäure nicht oder nur spurenweise daraus erzeugt. Dagegen wird jene Verbindung durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 170° — 180° (im geschlossenen Rohre) ziemlich glatt in Ammoniak und Cyanursäure zerlegt, welche letztere die charakteristische Reaction mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak zeigte. Eine Stickstoffbestimmung derselben ergab die richtige Zusammensetzung:

0,1433 Grm. Substanz enthielten 0,046716 Grm. N = 32,6 pCt.
Berechnet für $\text{C}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_3$ 32,5 pCt.

Somit hat die obige Annahme des Hrn. Schneider durch die Zersetzungsweise des in Frage stehenden Produktes eine kräftige Stütze erhalten.

Leipzig, im August 1885.

E. v. Meyer.

Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen;

von

Th. Thomsen.

I.

Obgleich man viele organische Verbindungen kennt, welche in amorphem Zustande die Polarisationssebene ablenken¹⁾, sind doch nur wenige derselben auf ihr optisches Drehungsvermögen genauer untersucht worden. Es nimmt hier der Rohrzucker wegen seiner Bedeutung für das praktische Leben und wegen der Leichtigkeit, womit sich seine quantitative Bestimmung durch das Polarimeter vollzieht, den ersten Platz ein, und die Saccharimetrie hat deshalb auch die Construction vorzüglicher Apparate veranlasst, welche, zugleich für andere Zwecke verwendbar, der Wissenschaft im Allgemeinen nützlich geworden sind. Es ist aber zu bedauern, dass man in sehr grossem Umfange die für den Rohrzucker gefundenen einfachen Verhältnisse auf andere Substanzen übertragen hat und dadurch zu unrichtigen Schlüssen gelangt ist, deren Folgen sich noch in vielen chemischen Schriften spüren lassen.

Bekanntlich wird die optische Activität einer Substanz durch ihr specifisches Drehungsvermögen (α) ausgedrückt, welches sich aus der Formel:

$$(\alpha) = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

berechnet, wo α den abgelesenen Drehungswinkel bezeichnet, l den vom Lichte in der Substanz durchgelaufenen Weg (die Röhrenlänge) in Decimetern und c die Concentration, d. h. die Anzahl von Grammen activer Substanz in 100 Cubikcentimetern. Für eine reine active Substanz (z. B. ein ätherisches Oel) wird $c = 100 d$, wo d das specifische Gewicht bezeichnet; bei Lösungen aber, von welchen im Folgenden allein die Rede sein wird, hat man

$$c = p \cdot d,$$

¹⁾ Im Jahre 1879 schätzte Landolt (Opt. Drehungsvermögen S. 14) die Zahl auf 300, und sie ist immer wachsend.

w p die Procentmenge activer Substanz bezeichnet und d das specifische Gewicht der Lösung (gegen Wasser bei 4°). Führt man diesen Werth in die oben stehende Formel ein, so wird

$$(\alpha) = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}.$$

Bestimmen wir nun auf diese Weise das specifische Drehungsvermögen einer Substanz, so wird es sich gewöhnlich ergeben, dass der Werth des spec. Drehungsvermögens mit den Versuchsbedingungen (der Temperatur, der Natur des Lösungsmittels und der Concentration der Lösung) sich ändert. Der Rohrzucker macht hier eine Ausnahme, und wenn es z. B. in Lehrbüchern heisst, dass das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers für Natriumlicht $(\alpha)_D = 66,5$ ist, dann gilt wirklich dieser Werth mit grosser Annäherung bei sehr verschiedener Concentration und Temperatur, ja selbst wenn die Wassermenge der Lösung zum grössten Theile durch Alkohol ersetzt wird.¹⁾ Bei den meisten übrigen Substanzen ist aber eine derartige allgemeine Angabe von geringem Werthe. Und doch, ob man gleich in zahlreichen Fällen gefunden hat, dass das spec. Drehungsvermögen sich sehr beträchtlich mit der Temperatur und mit der Natur und Menge des Lösungsmittels ändert, ja dass mitunter die Drehungsrichtung bei Aenderung der genannten Versuchsbedingungen sich umkehren kann²⁾, so ist es doch bei Weitem nicht das Gewöhnliche, dass in wissenschaftlichen Zeitschriften und Handbüchern hierauf hinlängliche Rücksicht genommen wird. Und wenn hierzu kommt, dass die Bezeichnungen bisweilen verwechselt werden, z. B. c mit p , $(\alpha)_D$ mit $(\alpha)_j$, oder dass das spec. Drehungsvermögen (α) ohne Angabe der Lichtart, für welche es bestimmt worden, angeführt ist, so wird man sehen, wie stiefmütterlich dieser Theil der chemischen Wissenschaft in vielen referirenden

¹⁾ Tollens, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 2297 (1880).

²⁾ Dieses ist mit der Aepfelsäure und einigen Malaten der Fall, siehe G. H. Schneider, Ann. Chem. Pharm. 207, 257, und Th. Thomsen, Ber. Berl. chem. Ges. 15, 441.

Schriften behandelt worden ist, und wie schwierig es oft sein kann, solche bei Untersuchungen dieser Art zu benutzen.¹⁾

Es giebt wohl wenige Körper, deren Drehungsvermögen sich so empfindlich gegen Aenderungen der Concentration und Temperatur zeigt, wie es bei der Weinsäure der Fall ist, und hierzu kommt, dass sie, mit einem Alkali gesättigt, ein drei- bis viermal so grosses Drehungsvermögen besitzt wie im freien Zustande. Allein durch diese grosse Empfindlichkeit gegen physische und chemische Einflüsse ist die Weinsäure vorzüglich für Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen geeignet, wo man auf die gewöhnlichen analytischen Methoden verzichten muss. Eine derartige Anwendung der Weinsäure verlangt aber eine genauere Kenntniss des optischen Drehungsvermögens der Weinsäure, als bis jetzt vorgelegen hat. Zwar existiren für eine einzelne Temperatur, 20°, und Concentrationen unterhalb 15 Untersuchungen von Landolt, welche er in der Formel:

$$(\alpha)_D = 15,06 - 0,131c$$

zusammenfasst²⁾; für concentrirtere Lösungen aber ist meines Wissens $(\alpha)_D$ nur von Arndtsen und von Krecke bestimmt worden. Diese Forscher geben das Drehungsvermögen für eine ganze Reihe Linien des Spectrums, aber nur mit geringer Genauigkeit; die Zahlenwerthe Beider weichen sehr von einander ab und ebenfalls von den meinigen, und ich werde deshalb unten meine Bestimmungen des spec. Drehungsvermögens der Weinsäure in 20—50procentigen Lösungen mittheilen.

Das specifische Drehungsvermögen der Weinsäure.

Das Drehungsvermögen der Weinsäure wurde für Natriumlicht durch ein Halbschatten-Polarimeter von Schmidt

¹⁾ Obgleich schon im Jahre 1875 Hesse (Ann. Chem. Pharm. 176) und später Landolt (Opt. Drehungsvermögen S. 52 u. 87) diesen Uebelstand beleuchtet haben, findet man noch oft dergleichen theils unvollständige, theils fehlerhafte Angaben, z. B. in dem neulich erschienenen „Handbuch der organischen Chemie“ von Beilstein.

²⁾ Opt. Drehungsvermögen S. 219.

u. Haensch (in Berlin) bestimmt. Der Apparat trägt nur Gradtheilung auf der einen Seite, allein durch Versuche mit unkrystallisirtem Rohrzucker habe ich mich davon überzeugt, dass die Drehungen mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt werden, wenn die abgelesenen Winkel nicht sehr klein sind. Bei jedem Versuche wurde die Drehung mehrmals beobachtet, bei nicht völlig klaren Flüssigkeiten bis zehnmal oder darüber, und der Nullpunkt wurde in der Regel sowohl vor als nach jedem Versuche durch mehrere Ablesungen bestimmt.

Die Versuche über das Drehungsvermögen der Weinsäure wurden bei drei verschiedenen Temperaturen angestellt, so nahe als möglich an 10° , 20° und 30° , und durch Interpolation wurde der Drehungswinkel für diese Temperaturen genau berechnet. Es wird auf diese Weise das Drehungsvermögen für die fragliche Temperatur (z. B. für die gewöhnlich benutzte Normaltemperatur 20°) mit grösserer Sicherheit bestimmt, weil sich jetzt der Einfluss der Temperatur in jedem einzelnen Falle herausstellt, ein Einfluss, der so beträchtlich sein kann, dass z. B. für eine 50procentige Weinsäurelösung ein Fehler von 1° in der Ablesung der Temperatur einen Fehler von fast 2 Proc. in der Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens (α)_D geben würde. Es wird also hier nicht nothwendig sein, die Temperatur in jedem Versuche ganz genau auf denselben Punkt zu bringen, und ferner wird aus dem Folgenden hervorgehen, dass derartige dreifache Bestimmungen bei Untersuchungen, wo die Gleichgewichtsverhältnisse von der Temperatur unabhängig sind, für das gefundene Resultat eine grössere Garantie darbieten, indem die Ablesung auf drei verschiedenen Stellen der Scala stattfindet. — Die Herstellung constanter Temperatur für jede einzelne Bestimmung geschah auf gewöhnliche Weise durch einen, die Röhre umgebenden und von Wasser durchströmten Wassermantel, und die Angabe des in den Wasserstrom eintauchenden Thermometers wurde nach einem Normalthermometer corrigirt.

Zufolge der Formel:

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha_D \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$$

muss man zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens für die Natriumlinie D neben dem Drehungswinkel α_D noch die folgenden Werthe kennen: die Röhrenlänge l , den Procentgehalt p der Lösung und das specifische Gewicht derselben, d , auf Wasser von 4° bezogen. Die Röhrenlänge war bei allen Versuchen 2 Decimeter. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Wägung bestimmt, indem gewogene Mengen der Weinsäure in einer gewogenen Wassermenge gelöst wurden, woraus sich der Procentgehalt gleich berechnen lässt. Das specifische Gewicht wurde durch die Westphal'sche Senkwage¹⁾ ermittelt, welche 3 Decimalen angiebt und noch eine Schätzung der vierten gestattet; ich habe deshalb das spec. Gewicht mit 4 Decimalen angeführt, von welchen jedoch die vierte immer 5 oder 0 ist. Der Apparat ist aber auf Wasser von 15° berechnet, und der wahre Werth wird deshalb um 0,1 Proc. niedriger, weil das spec. Gewicht des Wassers bei 15° 0,999 beträgt. Die Angaben des Apparates bedürfen somit einer Correction; doch habe ich mich darauf beschränkt, eine Einheit von der dritten Decimale abzuziehen; eine genauere Berechnung würde nämlich illusorisch sein, nicht allein mit Rücksicht auf den verwendeten Apparat selbst, sondern auch weil die polarimetrischen Bestimmungen in den meisten Fällen sich nicht einmal annähernd mit einer entsprechenden Genauigkeit ausführen lassen. In chemisch-physikalischen Untersuchungen muss man sich ja überhaupt oft mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{2}$ Proc. begnügen.

Die unten stehenden Tabellen enthalten die Versuche über das spec. Drehungsvermögen der Weinsäure in wässrigen Lösungen, welche bez. 50, 40, 30 und 20 Proc. Weinsäure enthalten.

¹⁾ Die Lösung wurde hier auf die richtige Temperatur dadurch gebracht, dass das kleinere, die Flüssigkeit enthaltende Gefäss in einem grösseren Behälter mit Wasser von der fraglichen Temperatur angebracht wurde.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$. $(\alpha)_D$ bei 10° .

p	d	$c = pd$	α_D	$(\alpha)_D$ gefunden	$(\alpha)_D$ ber. aus (Ia)	Differenz
50,00	1,2745	63,725	7,54°	5,92°	5,93°	- 0,01°
40,00	1,2115	48,460	7,40	7,63	7,58	+ 0,05
30,00	1,1535	34,605	6,34	9,16	9,22	- 0,06
20,00	1,0975	21,950	4,78	10,89	10,87	+ 0,02

Eine graphische Darstellung der gefundenen Werthe zeigt, dass das spec. Drehungsvermögen für einen Procentgehalt von 20—50 sich durch eine lineäre Formel ausdrücken lässt. Wenn man nämlich die Werthe von $(\alpha)_D$ als Ordinaten einer Curve construirt, deren Abscissen die entsprechenden Werthe von p sind, werden alle vier Punkte der Curve in einer geraden Linie liegen. Die Berechnung giebt ferner, dass die grösste Annäherung durch die folgende Formel ausgedrückt wird:

$$[Ia] \dots \dots (\alpha)_D^{10^\circ} = 14,154 - 0,1644 p$$

und setzen wir hier $p = 100 - q$, wo q die Wassermenge der Lösung (in Procenten) anzeigt, so erhalten wir:

$$[Ib] \dots \dots (\alpha)_D^{10^\circ} = - 2,286 + 0,1644 q.$$

Die aus diesen Formeln berechneten Werthe von $(\alpha)_D$ sind in der sechsten Verticalreihe angeführt, und die Uebereinstimmung ist aus den kleinen, in der letzten Reihe verzeichneten Differenzen ersichtlich.

Weinsäure. $(\alpha)_D$ bei 20° .

p	d	c	$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ gefunden	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
50,00	1,2670	63,350	9,32°	7,36°	7,38°	- 0,02°
40,00	1,2065	48,260	8,64	8,95	8,91	+ 0,04
30,00	1,1493	34,485	7,18	10,41	10,45	- 0,04
20,00	1,0945	21,890	5,25	11,99	11,98	+ 0,01

Auch hier wird die Curve lineär, und die Berechnung giebt:

$$[IIa] \dots \dots (\alpha)_D^{20^\circ} = 15,050 - 0,1535 p$$

$$[IIb] \dots \dots = - 0,300 + 0,1535 q$$

Weinsäure. $(\alpha)_D$ bei 30°.

p	d	c	$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ gefunden	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
50,00	1,2600	63,000	10,87°	8,63°	8,64°	- 0,01°
40,00	1,2015	48,060	9,72	10,11	10,07	+ 0,04
30,00	1,1460	34,880	7,87	11,44	11,50	- 0,06
20,00	1,0905	21,810	5,65	12,95	12,93	+ 0,02

Die Curve wird linear, wie in den zwei vorhergehenden Fällen, und die Berechnung giebt die Formeln:

$$(\alpha)_D^{30^\circ} = 15,784 - 0,1429 p \dots \dots \dots \text{[III a]}$$

$$= 1,494 + 0,1429 q \dots \dots \dots \text{[III b]}$$

Dass der Einfluss der Temperatur mit wachsender Verdünnung immer geringer wird, ergibt sich aus der folgenden Vergleichung der Werthe:

	$p=50$	Diff.	$p=40$	Diff.	$p=30$	Diff.	$p=20$	Diff.
10°	5,92	1,44	7,63	1,32	9,16	1,25	10,89	1,10
20°	7,36	1,27	8,95	1,16	10,41	1,08	11,99	0,96
30°	8,63		10,11		11,44		12,95	
$(\alpha)_D^{30^\circ} - (\alpha)_D^{10^\circ}$		2,71		2,48		2,28		2,06

Der absolute Werth der Differenz wird mit wachsender Verdünnung geringer, obgleich das spezifische Drehungsvermögen selbst mit der Verdünnung stark zunimmt.

Allein, auch mit wachsender Temperatur wird der Einfluss der Wärme etwas geringer. Aus der letzten Tabelle geht nämlich hervor, dass ca. 53 Proc. der ganzen Zunahme an Drehungsvermögen auf die ersten 10 Grad fallen, 47 Proc. auf die letzten. Man findet nämlich:

$$144 : 271 = 0,53$$

$$132 : 248 = 0,53$$

$$125 : 228 = 0,55$$

$$110 : 206 = 0,53.$$

Dieses Verhältniss ist zu beachten, wenn man durch Interpolation Werthe für andere Temperaturen berechnen

will, so wie es nothwendig sein wird, wenn die hier gefundenen Resultate zur Deutung der unten stehenden Versuche über die Constitution gemischter Lösungen benutzt werden sollen. Die folgenden Versuche sind nämlich der Bequemlichkeit wegen nicht bei 10° , 20° und 30° , sondern bei 15° , 20° und 25° ausgeführt worden, und die Bestimmungen für 15° und 25° setzen somit eine Berechnung der entsprechenden Werthe für reine wässrige Weinsäurelösungen voraus. Man erhält:

$$[\text{IVa}] \dots \dots (\alpha)_D^{15^\circ} = 14,615 - 0,1588 p$$

$$[\text{IVb}] \dots \dots \dots = -1,265 + 0,1588 q$$

$$[\text{Va}] \dots \dots \dots (\alpha)_D^{25^\circ} = 15,429 - 0,1840 p$$

$$[\text{Vb}] \dots \dots \dots \dots = 0,629 + 0,1480 q$$

Wird auf diese Weise $(\alpha)_D$ für die in den Versuchen benutzten vier Lösungen berechnet, so gelangt man zu der folgenden Zusammenstellung, welche in anschaulicher Weise die grosse Empfindlichkeit der Weinsäure gegen Aenderungen der Concentration und der Temperatur zeigt:

Weinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. $(\alpha)_D$.

p	10°	15°	20°	25°	30°
50,00	5,98°	6,67°	7,38°	8,03°	8,64°
40,00	7,58	8,26	8,91	9,51	10,07
30,00	9,22	9,85	10,45	10,99	11,50
20,00	10,87	11,44	11,98	12,47	12,93

Wie schon oben berührt, weichen diese Werthe beträchtlich von den älteren Bestimmungen ab. Eine Vergleichung mit den von Krecke¹⁾ gefundenen Werthen für $p = 20$ zeigt:

	Krecke	Thomsen	Differ.
10°	9,96°	10,87°	- 0,91°
20°	11,57	11,98	- 0,41
30°	12,49	12,93	- 0,44

Die von Krecke gefundenen Zahlen sind durchgängig zu klein, bis auf $8\frac{1}{2}$ Proc. des Werthes des specifischen Drehungsvermögens. Arndtsen²⁾ aber findet (für 24°) die

¹⁾ Archives Néerlandaises 7, 102 (1872).

²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 54, 411 (1858).

Werthe bis auf 5 Proc. zu gross. Eine Vergleichung zeigt nämlich:

	Arndtsen	Thomsen	Differ.
$p = 50$	8,16°	7,90°	+ 0,26°
40	9,83	9,39	+ 0,44
30	11,29	10,88	+ 0,41
20	12,48	12,37	+ 0,06

Bei grösseren Versuchsreihen ist es sowohl am bequemsten, als auch am genauesten, eine grössere Menge der Weinsäure auf einmal in einer gewogenen Wassermenge zu lösen und aus der so dargestellten Lösung die für die verschiedenen Versuche nöthigen Quantitäten abzuwägen. Ein solches Verfahren setzt aber voraus, dass die Weinsäurelösung sich in einer gewissen Zeit unverändert hält; zwar weiss man, dass concentrirte Weinsäurelösungen sich lange klar und anscheinend unverändert halten können, erstreckt sich aber die Unveränderlichkeit auch auf die optische Activität? Um diese Frage zu beantworten, habe ich die früher bestimmte 50procent. Weinsäurelösung (S. 215) von Neuem untersucht, nachdem sie 20 Monate hindurch in einer verschlossenen Flasche gestanden hatte. Das Resultat war folgendes:

Weinsäure ($p = 50,0$), 20 Monate aufbewahrt.

	d	c	α_D	$(\alpha)_D$
15°	1,2705	63,525	8,48°	6,68°
20°	1,2665	63,325	9,32	7,36
25°	1,2635	63,175	10,11	8,00

Das spezifische Drehungsvermögen einer Lösung der Weinsäure in ihrem gleichen Gewicht Wasser hatte sich also 20 Monate hindurch völlig unverändert erhalten; $(\alpha)_D$ war nämlich bei 20° ganz dasselbe wie vorher, und die bei 15° und 25° gefundenen Werthe schliessen sich genau den in der Tabelle S. 216 aufgeführten Zahlen an.

Weinsäure und Citronensäure.

Die bisher besprochenen Versuche sind mit reinen wässrigen Weinsäurelösungen ausgeführt. Enthält aber die

Lösung ausser der Weinsäure noch einen dritten Körper, so werden die Verhältnisse complicirter. Verhältnissmässig gering ist jedoch diese Complication, wenn die neue Substanz ohne chemische Einwirkung auf die Weinsäure ist¹⁾, so wie es unter Anderem mit der Citronensäure der Fall ist, welche sich auch wegen ihrer grossen Löslichkeit für derartige Untersuchungen vorzüglich eignet. Ich habe deshalb das optische Drehungsvermögen der Weinsäure in Systemen von Weinsäure, Citronensäure und Wasser mit wechselnden Mengen dieser drei Bestandtheile untersucht. Es sollte sich aus diesen Versuchen herausstellen, ob das spec. Drehungsvermögen, welches natürlich, wie vorher, aus dem Drehungswinkel, dem spec. Gewicht und der Procentmenge der Weinsäure p berechnet wird, ausschliesslich von diesem p abhängt (in welchem Falle es gleichgültig wäre, ob der übrige Theil der Lösung mehr Wasser und weniger Citronensäure enthält, oder das Umgekehrte der Fall ist); es würden dann die Formeln Ia—Va noch gültig sein. Wahrscheinlicher war doch die Annahme, dass das spec. Drehungsvermögen ein Ausdruck der Zusammensetzung derjenigen wässrigen Weinsäurelösung ist, welche zu Stande kommt, wenn die beiden Säuren sich in die disponible Wassermenge nach einem bestimmten Gesetz theilen. Die Versuche haben diese letzte Annahme bestätigt und zu dem einfachen Resultat geführt, dass die beiden Säuren sich in die Wassermenge im einfachen Verhältnisse ihrer Mengen theilen. Die wässrige Lösung wird somit ein Gemisch gleich starker Lösungen von Weinsäure und Citronensäure.

Die Versuche wurden bei 15° , 20° und 25° mit sechs verschiedenen Lösungen ausgeführt, deren drei 50 Procent gelöster Substanz enthielten, theils gleich grosse Mengen der beiden Säuren, theils $\frac{2}{3}$ Weinsäure und $\frac{1}{3}$ Citronen-

¹⁾ Diese Bedingung bleibt wohl oft unerfüllt, selbst wo man eine Verbindung der Weinsäure mit der fraglichen Substanz noch nicht isolirt hat, und ohne Zweifel besitzen wir eben in dem optischen Verhalten der gemischten Lösungen ein Mittel, um die Existenz der gleichen Verbindungen constatiren zu können, vergl. S. 280.

säure, und theils umgekehrt; die drei übrigen Versuche wurden in ähnlicher Weise variirt, nur mit grösseren Wassermengen. Bei 15° war das Resultat folgendes:

Weinsäure und Citronensäure. (α_D) bei 15°.

	Procent Wein- säure = p	Procent Citronen- säure = p'	Procent Wasser = q	d	e	α_D	(α) _D	q' aus [IV b] ber.
1	25,00	25,00	50,00	1,2455	31,144	4,22°	6,77°	50,60
2	33,33	16,67	50,00	1,2525	41,749	5,60	6,70	50,18
3	16,66	33,34	50,00	1,2365	20,606	2,78	6,74	50,42
4	14,98	14,98	70,04	1,1370	17,038	3,29	9,64	68,70
5	16,67	8,33	75,00	1,1155	18,591	3,95	10,68	74,90
6	8,33	16,67	75,00	1,1085	9,287	1,91	10,32	72,95

Geht man von der zuerst besprochenen Möglichkeit aus, dass (α)_D von p auf dieselbe Weise, wie in einer reinen Weinsäurelösung abhängt, so müsste die Formel IVa noch gültig sein, und man würde dann p berechnen können, wenn (α)_D bekannt ist. Wie wenig die durch eine solche Berechnung gefundenen Zahlen mit den wirklichen übereinstimmen, wird aus der folgenden Zusammenstellung hervorgehen, wo die berechneten Werthe von p in der dritten Verticalreihe verzeichnet sind.

	p	Ber. aus IVa.	$p + p'$
1	25,0	49,4	50,0
2	33,3	49,8	50,0
3	16,7	49,6	50,0
4	15,0	31,3	30,0
5	16,7	25,1	25,0
6	8,3	27,0	25,0

Der aus der Formel IVa berechnete Werth entspricht aber genau der ganzen Menge gelöster Substanz $p + p'$ (letzte Verticalreihe), oder mit anderen Worten: diejenige Weinsäurelösung, wovon die optische Activität der Flüssigkeit herrührt, besitzt dieselbe Stärke, wie die ganze gemischte Lösung; diese letzte besteht also aus zwei gleich starken Lösungen von Weinsäure und Citronensäure. Indem

$$q = 100 - (p + p'),$$

Formel IVb:

$$(\alpha)_D^{15^\circ} = -1,265 + 0,1588 q,$$

also:

$$q = \frac{(\alpha)_D^{15^\circ} + 1,265}{0,1588},$$

weshalb auch die mit q' bezeichneten Werthe in der letzten Verticalreihe der vorletzten Tabelle, welche auf diese Weise berechnet worden, und die mit q bezeichneten Zahlen, welche die Wassermenge der Lösung in Procenten angeben, annähernd dieselbe Grösse haben. Dieses ist aber nur das oben gefundene Resultat in einer anderen Form ausgesprochen; denn $q = q'$ bedeutet, dass die Weinsäurelösung und die ganze gemischte Lösung verhältnissmässig gleich viel Wasser (gleich viele Procente) enthalten.

Weinsäure und Citronensäure. $(\alpha)_D$ bei 20° .

Lös.-Nr.	d	σ	α_D	$(\alpha)_D$	q'
1	1,2420	31,056	4,64°	7,47°	50,62
2	1,2500	41,667	6,15	7,38	50,06
3	1,2385	20,556	3,10	7,55	51,18
4	1,1845	17,000	3,48	10,32	68,57
5	1,1180	18,550	4,14	11,17	74,72
6	1,1065	9,221	2,00	10,84	72,57

$(\alpha)_D$ bei 25° .

1	1,2385	30,989	5,02°	8,11°	50,58
2	1,2470	41,567	6,71	8,07	50,27
3	1,2305	20,506	3,33	8,12	50,59
4	1,1815	16,955	3,68	10,85	69,07
5	1,1110	18,517	4,33	11,69	74,74
6	1,1040	9,200	2,10	11,43	72,98

Die zwei letzten Tafeln enthalten die Bestimmungen bei 20° und 25° . Da hier dieselben Lösungen, wie oben, verwendet worden, bezeichne ich sie nur mit den Nummern 1—6. q' ist hier aus den Formeln IIb und Vb berechnet. Auch hier sind q und q' annähernd gleich gross, und die kleinen Abweichungen scheinen von der Temperatur unabhängig zu sein. Die mittleren Werthe von q' geben somit ein genaueres Bild von dem Resultat der Versuche, als die einzelnen Werthe selbst. Die auf folgender Seite stehende

Tabelle enthält die verschiedenen Werthe von q' und ihre Mittelzahlen, mit den entsprechenden Werthen von q zusammengestellt. Die verhältnissmässig grosse Abweichung bei der Lösung Nr. 6 rührt zum Theil von Beobachtungsfehlern her, indem die abgelesene Drehung hier nur 2° beträgt.

Nr.	q' aus $(\alpha)_D$ nach den Formeln IVb, IIb und Vb berechnet				q	$q' - q$
	15°	20°	25°	Mittel		
1	50,60	50,62	50,58	50,6	50,0	+ 0,6
2	50,18	50,06	50,27	50,2	50,0	+ 0,2
3	50,42	51,13	50,59	50,7	50,0	+ 0,7
4	68,70	68,57	69,07	68,8	70,0	- 1,2
5	74,90	74,72	74,74	74,8	75,0	- 0,2
6	72,95	72,57	72,98	72,8	75,0	- 2,2

Weinsäure und Essigsäure.

Das oben gefundene Resultat, dass die Weinsäure und die Citronensäure, wenn sie beide zusammen in wässriger Lösung vorkommen, das Wasser unter sich im Verhältniss zu ihrer Menge theilen und somit gleich starke Lösungen bilden, scheint ein specieller Fall eines allgemeinen Gesetzes zu sein. Um diese Frage näher zu verfolgen, habe ich eine entsprechend Reihe von Bestimmungen ausgeführt, wo die Citronensäure durch Essigsäure ersetzt war. Das Resultat war folgendes:

Weinsäure und Essigsäure. $(\alpha)_D$ bei 15° .

Lös.-Nr.	Procent Weinsäure = p	Procent Essigsäure = p'	Procent Wasser = q	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q' aus Formel IVb ber.
7	25,00	25,52	49,48	1,1595	28,987	4,08°	7,08°	52,26
8	33,33	17,02	49,65	1,1950	39,925	5,46	6,85	51,11
9	16,66	34,03	49,31	1,1255	18,750	2,63	7,03	52,22
10	14,99	15,31	69,70	1,0095	16,398	3,18	9,69	68,97
11	16,66	8,51	74,83	1,0915	18,163	3,86	10,62	74,86
12	8,33	17,01	74,66	1,0625	8,848	1,87	10,58	74,40

$(\alpha)_D$ bei 20°.

Lös.-Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
7	1,1560	28,900	4,47°	7,73°	52,52
8	1,1915	39,707	5,99	7,54	51,10
9	1,1220	18,691	2,88	7,70	52,12
10	1,0910	16,358	3,37	10,82	69,19
11	1,0895	18,150	4,05	11,15	74,58
12	1,0605	8,831	1,95	11,07	74,06

 $(\alpha)_D$ bei 25°.

7	1,1530	28,825	4,78°	8,30°	51,81
8	1,1885	39,608	6,46	8,16	50,86
9	1,1180	18,625	3,12	8,37	52,31
10	1,0885	16,321	3,54	10,85	69,06
11	1,0875	18,117	4,23	11,67	74,60
12	1,0575	8,806	2,06	11,68	74,65

Nr.	q' aus $(\alpha)_D$ nach den Formeln IVb, IIb und Vb berechnet				q	$q' - q$
	15°	20°	25°	Mittel		
7	52,26	52,32	51,81	52,1	49,5	+ 2,6
8	51,11	51,10	50,86	51,0	49,6	+ 1,4
9	52,22	52,12	52,31	52,2	49,3	+ 2,9
10	68,97	69,19	69,06	69,1	69,7	- 0,6
11	74,86	74,58	74,60	74,7	74,8	- 0,1
12	74,46	74,06	74,65	74,4	74,7	- 0,3

In der letzten Tabelle ist die aus den Formeln IVb, IIb und Vb berechnete Wassermenge q' mit der wirklichen Wassermenge q zusammengestellt. Bei mässiger Concentration ist die Uebereinstimmung vollständig und die Essigsäure verhält sich hier wie die Citronensäure. Bei 50procent. Lösungen aber scheint sich das Resultat etwas zu compliciren, denn die Abweichungen sind hier grösser, als dass sie von Beobachtungsfehlern allein herrühren können.

Landolt hat im Jahre 1880¹⁾ einige Versuche über die Einwirkung der Säuren auf das optische Drehungsver-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 13, 2329 (1880).

mögen der Weinsäure publicirt. Er findet in allen Fällen eine Verminderung des specifischen Drehungsvermögens, grösser oder geringer. Diese Erscheinung erklärt sich aber, was die Essigsäure betrifft, durch meine oben besprochenen Beobachtungen; die fremde Säure legt nämlich Beschlag auf einen Theil des Wassers, wodurch die Weinsäurelösung stärker und ihr specifisches Drehungsvermögen (α)_D geringer wird. Auch die mitgetheilten Grössen stimmen mit den oben angeführten Resultaten überein. Die von Landolt besprochene wässrige Lösung von Weinsäure und Essigsäure hatte nämlich die folgende Zusammensetzung:

Weinsäure	10,64 Proc. = p
Essigsäure	25,53 „ = p'
Wasser	63,83 „ = q

Für diese Lösung wurde bei 25° gefunden:

$$(\alpha)_D^{25^\circ} = 10,01^\circ.$$

Hieraus berechnet sich aber durch die Formel Vb:

$$q' = 63,39.$$

Weinsäure und Schwefelsäure.

Die verdünnte Schwefelsäure ist bekanntlich ohne chemische Einwirkung auf die Weinsäure bei gewöhnlicher Temperatur, und Landolt hat in der eben besprochenen Arbeit gezeigt, dass eine solche Einwirkung auch nicht durch Erwärmung auf 100° in zugeschmolzener Röhre stattfindet; denn ein Gemisch aus 1 Mol. Weinsäure, 6 Mol. Schwefelsäure und 50 Mol. Wasser wurde auf diese Weise 16 Stunden lang behandelt, ohne dadurch mehr als 1 Proc. seines specifischen Drehungsmögens einzubüssen. Das Schwefelsäure enthaltende Gemisch bestand diese Probe besser als die übrigen, in den Versuchen verwendeten Gemische von Weinsäure mit Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure, und die Schwefelsäure musste deshalb für Versuche über die Constitution gemischter Lösungen besonders geeignet sein.

Es begegnet uns aber hier die Frage: Wie sind die Hydrate in die Rechnung einzuführen? Können diese als Hydrate in der wässrigen Lösung existiren, oder ist das

chemisch gebundene Wasser hier als Lösungswasser zu berechnen?

Diese Frage hat schon im Vorhergehenden für die Citronensäure ihre Antwort gefunden; diese Säure enthält nämlich $8\frac{1}{2}$ Proc. Krystallwasser, und würde man dieses als Lösungswasser berechnen, dann würde man für alle sechs Lösungen zu grosse Werthe von q erhalten, durchschnittlich um 1,5 Einheiten, und die Uebereinstimmung würde sehr gering ausfallen. Und so ist es überhaupt Sache des Versuchs, zu entscheiden, welche Rolle das chemisch gebundene Wasser in jedem einzelnen Falle spielt. Von „Schwefelsäurehydraten“, welche krystallisirt dargestellt worden sind, kennt man freilich ausser der Säure selbst („Schwefelsäurehydrat“) nur die Verbindung $H_2SO_4 + H_2O$; allein als „das dritte Hydrat“ wird bisweilen die Verbindung $H_2SO_4 + 2H_2O$ angeführt, weil eine derartige Zusammensetzung ungefähr dem Maximum von Contraction bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser entspricht.¹⁾

Unter den von Landolt mitgetheilten Versuchen über Schwefelsäure und Weinsäure geben diejenigen Versuche, welche a. a. O. zuerst besprochen werden und mit Lösungen von der Zusammensetzung:

1 Mol. Weinsäure, 2 Mol. Schwefelsäure, 50 Mol. Wasser
und 1 „ „ 4 „ „ 50 „ „

ausgeführt sind, Werthe von $(\alpha)_D^{25^\circ}$, welche zwischen den Grenzen liegen, innerhalb welcher meine oben angegebenen Formeln gültig sind (siehe die Tabelle S. 218). Berechnen wir nun für diese Versuche auf gewöhnliche Weise die Wassermenge q' aus $(\alpha)_D^{25^\circ}$ mittelst der Formel Vb:

$$(\alpha)_D^{25^\circ} = 0,629 + 0,1480 q',$$

so erhält man:

Procent Weinsäure = p	Procent H_2SO_4 = p'	Procent Wasser = q_0	$(\alpha)_D^{25^\circ}$	q' aus Vb berechnet	$q_0 - q'$
12,04	15,78	72,23	10,56°	67,10	+ 5,13
10,40	27,18	62,41	8,27	51,63	+ 10,78

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch I, 2, S. 205.

Es treten hier Abweichungen ein, wie es für die Citronensäure der Fall sein würde, wenn wir diese als wasserfrei berechnen wollten, allein für die Schwefelsäure sind die Differenzen weit grösser. Hier ist also zu viel Wasser als Lösungswasser (q_0) berechnet worden, und die Werthe von q_0 in der Tabelle enthalten somit eine gewisse Menge chemisch gebundenen Wassers. Wie viel dieses pro Molekül ausmacht, finden wir aus der Formel:

$$\frac{x}{98} = \frac{q_0 - q'}{p'}$$

Versuch Nr. 1 giebt $x = 32,0$ } Mittel 35,45.
 " " 2 " $x = 38,9$ }

Der Mittelwerth 35,45 entspricht sehr nahe $2\text{H}_2\text{O} = 36,0$, und die Zusammensetzung der Schwefelsäure in dem vorliegenden Falle ist also $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe resultirt aus meinen unten angeführten vier Versuchen mit Weinsäure, Schwefelsäure und Wasser in wechselnden Mischungsverhältnissen, welche Versuche auf ähnliche Weise wie die mit Citronensäure und mit Essigsäure ausgeführt sind.

Weinsäure und Schwefelsäure. $(\alpha)_D$ bei 15° .

Lös.-Nr.	Procent Weinsäure = p	Procent SO_4H_2 = p'	Procent Wasser = q	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q' aus IV b berechn.
13	33,29	17,10	49,61	1,2770	42,510	5,38°	6,32°	47,79
14	16,21	25,64	58,15	1,2240	19,845	3,28	8,14	59,21
15	22,20	11,40	66,40	1,1740	26,059	4,85	9,32	66,63
16	12,44	12,87	74,69	1,1275	14,029	3,00	10,67	75,18

$(\alpha)_D$ bei 20° .

Lös.-Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
13	1,2735	42,394	5,91°	6,97°	47,34
14	1,2210	19,796	3,43	8,65	58,33
15	1,1710	25,992	5,12	9,84	66,08
16	1,1250	13,998	3,16	11,28	75,41

$(\alpha)_D$ bei 25°.

Lös.-Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
13	1,2695	42,260	6,45°	7,63°	47,28
14	1,2180	19,747	3,67	9,29	58,51
15	1,1685	25,936	5,37	10,34	65,64
16	1,1230	13,973	3,28	11,73	75,01

Die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung ist aus der folgenden Tabelle, welche auch die Resultate der zwei oben besprochenen Landolt'schen Versuche enthält, ersichtlich:

Nr.	q' aus $(\alpha)_D$ nach IV b, II b und V b berechnet				q	$q' - q$
	15°	20°	25°	Mittel		
13	47,79	47,34	47,28	47,5	49,6	- 2,1
Landolt 2			51,63	51,6	52,4	- 0,8
14	59,21	58,33	58,51	58,7	58,2	+ 0,5
15	66,83	66,08	65,64	66,1	66,4	- 0,3
Landolt 1			67,10	67,1	66,5	+ 0,6
16	75,18	75,41	75,01	75,2	74,7	+ 0,5

Der Versuch Nr. 13, wo die Wassermenge nur circa 50 Proc. beträgt, zeigt eine ähnliche Abweichung, wie die entsprechenden Versuche mit Essigsäure (S. 224). In allen übrigen Versuchen stimmen q und q' genau überein, und die kleinen Differenzen gehen bald auf die eine, bald auf die andere Seite.

Es ist also die hexavalente Schwefelsäure, $S(OH)_6$, welche in den wässrigen Lösungen der Säure SO_4H_2 auftritt. Bekanntlich ist Bourgoin¹⁾ schon im Jahre 1868 zu demselben Resultat gelangt, doch auf einem ganz anderen Wege. Er fand nämlich durch Elektrolyse von sehr verschiedenen wässrigen Lösungen der Schwefelsäure, dass diese die Säure immer in demselben Wasserbindungsgrad enthielten, und zwar als SO_6H_6 , welche Verbindung durch den elektrischen Strom in SO_3 , O_3 und H_6 zerlegt wurde.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 9, 34 und 12, 434.

Es ist in diesem Zusammenhange von Interesse, die Versuche zu betrachten, welche Landolt mit concentrirten Lösungen von Weinsäure und Schwefelsäure ausgeführt hat. Die grösste Menge von Schwefelsäure, welche sich hier ohne chemische Aenderung der Weinsäure einbringen liess, war in einer Lösung von der folgenden Zusammensetzung enthalten:

Weinsäure	6,31 Proc.	1 Mol.
Wasser	64,21 „	32 „
Schwefelsäure	69,48 „	16,8 „

Man wird gleich bemerken, dass diejenige Zusammensetzung, welche hier nach der Angabe Landolt's die Grenze bildet, annähernd der Formel SO_6H_6 entspricht, was aus dem oben Entwickelten leicht erklärlich ist. Eine concentrirtere Schwefelsäure würde nämlich als eine Art Anhydrid ihre wasserentziehende Wirkung auf die Weinsäure selbst ausüben und dieselbe dadurch zerlegen können. Derjenige Werth von $(\alpha)_D^{26^\circ}$, welcher in diesem Grenzversuche gefunden ist, entspricht nicht mehr der oben benutzten Formel Vb, was u. A. darin seine Ursache haben kann, dass es sich hier nicht mehr um eine wässrige Lösung, sondern um eine Lösung der Weinsäure in Schwefelsäure handelt.

Die optische Untersuchung gemischter Lösungen von sehr verschiedener Zusammensetzung hat also gezeigt:

1) dass die gelösten Substanzen das Wasser unter sich im Verhältniss ihrer Mengen theilen und dadurch gleich starke Lösungen bilden. Dieses Resultat ist so einfach, dass es ohne Zweifel von einem allgemeinen Gesetz herrührt; und

2) dass die Gegenwart gewisser Hydrate in wässrigen Lösungen sich constatiren, und die chemisch gebundene Wassermenge sich berechnen lässt, wenn man den Einfluss der fraglichen Substanz auf das specifische Drehungsvermögen der Weinsäure in wässriger Lösung ermittelt.

Die besprochene Methode zur Berechnung der chemisch gebundenen Wassermenge, welche jedenfalls verwendbar ist,

wo das Resultat bei variirenden Versuchsbedingungen constant bleibt, wird sich gewiss auch auf andere Substanzen, als die hier erwähnten, anwenden lassen. Zur Untersuchung der Salze wird man doch nicht die Weinsäure selbst benutzen können, weil dann immer partielle Zersetzung eintreten würde; man kann aber dann die Säure durch das entsprechende weinsaure Salz ersetzen. Doch wird die Aufgabe hier leicht complicirter Art, theils wegen des Wassergehaltes dieses Salzes selbst, theils weil die Salze wahrscheinlich oft bei verschiedener Concentration mit verschiedenem Wassergehalt auftreten.

Man wird nun in gewissen Fällen durch polarimetrische Untersuchung ermitteln können, ob zwei Körper in wässriger Lösung chemisch auf einander einwirken, indem die Resultate der Versuche dann mehr oder weniger von der einfachen Berechnung abweichen werden. Verwenden wir dieses auf eine optisch active Säure und ihre normalen Salze, so gelangen wir zu einer Untersuchung der Frage, ob die sauren Salze als solche in wässriger Lösung existiren können. Entsprechende Untersuchungen lassen sich mit den Doppelsalzen ausführen, sowie auch mit Lösungen der normalen Salze, welche einen Ueberschuss der Basis enthalten. In einer folgenden Mittheilung werde ich einige Beispiele derartiger Anwendungen des optischen Drehungsvermögens näher besprechen.

Gjelsted, im Juni 1885.

Ueber Natriumfulminat;

von

Alex. Ehrenberg.

Vor längerer Zeit¹⁾ berichteten Carstanjen und ich über Reductionsversuche, welche mit Knallquecksilber angestellt wurden zum Zwecke, durch die dabei auftretenden Produkte die gegenseitigen Beziehungen von Stickstoff und Kohlenstoff in der Knallsäure aufzuklären. Dabei hatte sich heraus-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 25, 241.

gestellt, dass Natriumamalgam auf Knallquecksilber nur unter Ersetzung des Quecksilbers durch Natrium reagire, der organische Complex aber unangegriffen bleibe. Das so erhaltene Natriumsalz lieferte uns aber bei der Analyse Zahlen, welche nicht auf Natriumfulminat stimmten; die bedeutende Explosivität dieses Salzes hatte uns später an der weiteren Verfolgung gehindert. Ich habe mich in der letzteren Zeit noch mit diesem Produkte beschäftigt, und ist es mir auch gelungen, das Salz selbst rein darzustellen. Lässt man die wasserhelle Flüssigkeit, welche durch Reduction des Knallquecksilbers mittelst Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser entsteht, über Kalk und concentrirter Schwefelsäure (in kleinen Portionen auf Uhrgläsern) langsam verdunsten, so scheiden sich farblose glänzende Prismen aus, welche durch Erhitzen und im trocknen Zustande beim Reiben äusserst heftig explodiren. Die Krystalle wurden durch Abgiessen der Lauge und Abwaschen mit absolutem Alkohol rein erhalten und auf Fliesspapier oberflächlich getrocknet. Mehrmals explodirte die zum Verdunsten über Schwefelsäure aufgestellte Salzmasse ohne äussere Ursache von selbst unter vollständiger Zertrümmerung des Exsiccators, jedoch passirte dies stets nur beim Verdunsten des Rohproductes, die isolirten gereinigten Krystalle des Natriumfulminates explodirten beim völligen Entwässern über Schwefelsäure nie mehr. Zur Reindarstellung der Krystalle ist es Erforderniss, keinen zu grossen Ueberschuss von Natrium bei der Reduction anzuwenden und ferner der Bildung von Natriumcarbonat durch Verdunstenlassen in kohlenäurefreier Atmosphäre vorzubeugen. Die so erhaltenen prismatischen Krystalle sind reines Natriumfulminat von der Zusammensetzung: $C_2N_2O_3Na_2 + 2H_2O$. Bei längerem Stehen über Kalk und Schwefelsäure werden die Krystalle undurchsichtig weiss und zerfallen, indem sie die zwei Moleküle Krystallwasser verlieren.

Analysen des Salzes: $C_2N_2O_3Na_2 + 2H_2O$:

0,463 Grm. Substanz gaben	0,3944 Grm. Na_2SO_4 .
0,502	0,4267
0,8184 Grm. verloren	0,1785 Grm. H_2O .
0,7621	0,1661

Berechnet.	Gefunden.	
Na = 27,71 %	27,60	27,52
H_2O = 21,687 „	21,81	21,795

Analysen des wasserfreien Salzes: $C_2N_2O_3Na_2$:

0,640 Grm. Substanz gaben	0,698 Grm. Na_2SO_4 = 35,33 % Na.
0,596	0,657
„	„
„	„
Für $C_2N_2O_3Na_2$ berechnen sich:	35,384 % Na.

Zur Natriumbestimmung wurde das Salz in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, verdampft, getrocknet und geglüht.

Lässt man die Flüssigkeit, welche durch Eintragen von Natriumamalgam zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber entsteht, stehen, nachdem das Knallquecksilber gerade verschwunden ist, man also etwa die Hälfte der zur völligen Entfernung des Quecksilbers nöthigen Quantität Natriumamalgams zugesetzt hat, so krystallisirt nach einiger Zeit ein Salz aus, welches Quecksilber und Natrium enthält. Dasselbe krystallisirt in grossen, farblosen Blättern und löst sich leicht in Wasser. Dasselbe wurde auf Gypsplatten abgesaugt und direct analysirt. Beim Trocknen über Schwefelsäure zerfällt es zu einem Pulver, es enthält demnach Krystallwasser. Es ist bei Weitem weniger explosiv, als das Natriumsalz, es verhält sich etwa wie Knallquecksilber.

Das krystallisirte Salz besitzt die Zusammensetzung:



Beim Trocknen verliert es sämtliches Krystallwasser.

Diese Verbindung enthält: 14,81 % H_2O
41,15 „ Hg
9,465 „ Na.

Analysen des Natrium-mercuro-fulminats:

1,202 Grm. Substanz gaben	0,1795 Grm. H_2O = 14,930 % H_2O und
	0,5550 „ HgS = 39,810 „ Hg und
	0,3427 „ Na_2SO_4 = 9,230 % Na.
1,905 Grm. Substanz gaben	0,1860 Grm. H_2O = 15,020 % H_2O und
	0,8022 „ HgS = 39,780 „ Hg.
4,735 Grm. Salz gaben	1,1064 Grm. NaCl = 9,180 % Na.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Natriummercurofulminats mit wenig verdünnter Säure, so scheidet sich Knallquecksilber als weisses Krystallpulver ab, während sich Cyanwasserstoffsäure durch den Geruch bemerkbar macht. Das Knallquecksilber erwies bei der Analyse als völlig rein:

2,1405 Grm. desselben lieferten 1,7460 Grm. HgS, entsprechend 70,320 % Hg.

Knallquecksilber enthält 70,422 % Hg.

Knallquecksilber löst sich beim Erwärmen in Knallnatronlösung leicht auf, und beim Erkalten erhält man ebenfalls die grossen farblosen Krystallblätter, welche beim Auflösen in Wasser und Ansäuern mit verdünnter Säure das Knallquecksilber wieder abscheiden, also jedenfalls dasselbe Salz darstellen.

Bei der Zersetzung des Natriummercurofulminats mit Salzsäure erhält man nach Entfernung des Quecksilbers aus

der Lösung ein Gemisch von Chlornatrium, Chlorammonium und Hydroxylammoniumchlorid; wie bei der Zersetzung des Natriumfulminats macht sich auch hier während der Einwirkung von Salzsäure der Geruch nach Cyanwasserstoffsäure bemerkbar.

Das Natriumfulminat ist äusserst leicht zersetzlich, dampft man die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade ein, so färbt sie sich bald gelb und wird zuletzt bräunlich-roth; auch beim Stehen an der Luft unterliegt sie dieser Veränderung, dabei nehmen die explosiven Eigenschaften wesentlich ab. Wahrscheinlich wird diese Zersetzung durch den Kohlensäuregehalt der Luft hervorgerufen, denn wenn man Kohlensäure in die Lösung direct einleitet, so verbleibt beim Verdampfen eine Salzmasse, welche absolut keine explosiven Eigenschaften mehr zeigt. Es hat sich kohlen-saures Natrium gebildet und eine gelbliche Masse, welche sich durch Lösungsmittel nicht isoliren liess.

Die Lösung des Knallnatrons wurde der Elektrolyse unterworfen in der Hoffnung, aus den Zersetzungsprodukten einen Schluss auf die Zusammensetzung der Knallsäure ziehen zu können. Diese Zersetzung wurde in dem von G. Wiedemann¹⁾ angegebenen Apparate vorgenommen, welcher gestattet, sowohl die Flüssigkeiten, als die entwickelten Gase an Kathode und Anode getrennt zu untersuchen; zur Zersetzung wurde eine Batterie von 4 Bunsenelementen angewendet. Sofort nach Schluss der Kette beginnt an der Kathode eine lebhaft Wasserstoffentwicklung, welche während der ganzen Dauer des Versuchs gleich bleibt; eine eudiometrische Analyse ergab die völlige Reinheit des Wasserstoffgases. Die Flüssigkeit in der Zersetzungs-zelle an der Kathode enthält nach Beendigung des Versuchs (nach etwa 8 Stunden) nur Natron gelöst. An der Anode ist zuerst längere Zeit keine Gasentwicklung zu bemerken, nach etwa einstündigem Schluss der Kette beginnt sie auch hier und wird im Laufe der Zeit immer bedeutender; die Flüssigkeit färbt sich dabei nach und nach dunkel, wird zuletzt trübe und scheidet braune Flocken aus, während die Flüssigkeit selbst dabei heller wird. Die Flüssigkeit enthielt, wie die Untersuchung lehrte, kohlen-saures Ammon, Cyanammonium und eine braune humusartige Substanz, welche wohl als Oxydationsprodukt der Cyanwasserstoffsäure zu betrachten ist. Das an der Anode auftretende Gasmisch ändert im

¹⁾ G. Wiedemann, *Electricität*. 1833, II, S. 476.

Laufe des Processes seine Zusammensetzung. Es wurden deshalb die innerhalb einer Stunde ausgeschiedenen Quantitäten (ca. 200 Ccm.) getrennt aufgefangen, und Proben davon analysirt. Die Absorptionsanalysen wurden nach der von Hempel in seinen „Neue Methoden zur Untersuchung der Gase“¹⁾ gegebenen Methode über Quecksilber ausgeführt, da diese ein rasches Arbeiten gestattet. Aus den analytischen Daten ergab sich, dass zunächst nur Sauerstoff entwich; hierauf trat neben dem Sauerstoff noch Kohlenoxyd, Stickoxydul und Stickstoff auf; im weiteren Verlaufe gesellte sich Kohlensäure hinzu, und diese nahm dann immer mehr zu, so dass gegen Ende des Processes fast nur Kohlensäure (mit geringen Mengen Cyanwasserstoffsäure) entwickelt wurde.

Das Knallnatron wird also bei der Elektrolyse zunächst in Säure und Base gespalten, und die erstere unterliegt an der Anode einer Zersetzung durch Einwirkung von Wasser und Sauerstoff. Das Auftreten von Cyanwasserstoffsäure als Oxydationsprodukt der Knallsäure lässt sich mit der Annahme der Gegenwart von Oxyimid: NOH leicht in Einklang bringen. Das auftretende Stickoxydul dürfte auf Rechnung von intermediär gebildetem Hydroxylamin zu bringen sein.

Die gleichen Hauptprodukte: Ammoniak, Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure, erhält man auch bei der Oxydation des Knallnatrons mit Wasserstoffsuperoxyd (3 % Lösg.).

Lässt man nämlich Knallnatronlösung mit dem gleichen Volum einer Wasserstoffsuperoxydlösung 24 Stunden stehen, so sind die explosiven Eigenschaften völlig verschwunden, und man erhält beim Eindampfen eine Salzmasse, in der sich kohlen-saures Natron und Ammon, sowie Cyanwasserstoffsäure mit Leichtigkeit nachweisen lassen.

Elementaranalytische Verbrennung von Gasen;

von

Demselben.

Im Laufe vorstehender Arbeit über Natriumfulminat war ich oftmals gezwungen, Gase zu untersuchen, deren eudiometrische Verbrennung in Folge eines Gehaltes an Oxydationsstufen des Stickstoffs keine genauen Resultate zu geben

¹⁾ Braunschweig 1880.

versprach. Ich habe deshalb zur Ermittlung des Procentgehaltes an Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff etc. versucht, dieselben ganz nach Art einer Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen zu verbrennen und zwar mit gutem Resultat. Es lassen sich auf diese Weise gasförmige Verbindungen, welche NO oder NO₂ enthalten, mit Leichtigkeit analysiren. Es handelt sich bei dieser Analyse nur um genaue Messung der zur Verbrennung zu benutzenden Gasquantität, und habe ich mir dazu eine Pipette angefertigt, welche auf Tafel III, Fig. 1 wiedergegeben ist.

Die Kugel *a* fasst circa 250—300 Ccm. und das anschließende Rohr *b* ist in Millimeter getheilt. Die untere Oeffnung dieses Rohres kann durch einen gut schliessenden Gummistopfen *c* verschlossen werden. Ist das Rohr in dieser Weise verschlossen, so kann man durch Eingiessen von Quecksilber in das Trichterrohr *d* das Gas unter Druck stellen und durch den Hahn *e* nach Bedürfniss entweichen lassen. Soll das Gas abgemessen werden, so füllt man die Pipette mit Quecksilber und stellt sie in die Quecksilberwanne, so dass das äussere Niveau etwa bis *g* reicht; die Pipette füllt man mit dem zu untersuchenden Gase etwa bis *f*. Durch Einführen einer Kalikugel wird das Gas vollständig getrocknet und nun durch Ablesung der Niveaux unter Beobachtung von Barometerstand und Temperatur das Volumen bestimmt. Dasselbe wird dann auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt.

Die Pipette selbst ist genau calibrirt und der Werth der Theilstriche in Cubikcentimetern in der Calibrirtabelle vermerkt. Nach geschehenen Ablesungen verschliesst man die Pipette in der Wanne unter Quecksilber mit dem Gummistopfen, füllt das Rohr *d* mit Quecksilber und kann nach zweckmässiger Befestigung der Pipette in einem Stativ das Gas der Verbrennung unterwerfen. Zu diesem Zwecke wird das Rohrende *h* mittelst eines Gummischlauches mit dem Verbrennungsrohr verbunden, durch das Rohrende *i* (Schlüsselrohr des Dreiweghahnes *e*) wird trockne Luft oder bei Stickstoffbestimmungen Kohlensäure durch das Verbrennungsrohr geleitet und dann durch vorsichtiges Drehen des Dreiweghahnes *e* das in der Pipette enthaltene Gas durch das Verbrennungsrohr geleitet. In das Trichterrohr *d* wird Quecksilber nachgefüllt, um das Gas unter annähernd gleichem Druck zu halten. Nach vollendeter Verbrennung lässt man wieder trockne Luft oder Kohlensäure durch das Verbrennungsrohr streichen. Die Verbrennung verläuft so äusserst exact.

Ich habe unter Anderen salpetrigsaurer Methyl verbrannt und gebe hier die erhaltenen Resultate.

Das salpetrigsaurer Methyl war aus reinem Kaliumnitrit, Schwefelsäure und Methylalkohol — analog der für salpetrigsaurer Aethyl von Feldhaus¹⁾ gegebenen Vorschrift — bereitet und nach längerem Entwickeln über Quecksilber aufgefangen.

Analysen des salpetrigsaurer Methyls:

$v_c = 153,9$ Ccm. $b_1 = 59$ Mm. $b = 734$ Mm. $t = 7^\circ$.

$v_o = 133,3$ Ccm. = 0,3640 Grm.

Diese gaben 71,6 Ccm. Stickstoff bei 5° u. 731 Mm. Bar. = 23,13 % N.

$v_c = 156,4$ Ccm. $b_1 = 56,1$ Mm. $b = 734$ Mm. $t = 6^\circ$.

$v_o = 136,4$ Ccm. = 0,3724 Grm.

Diese gaben 73,3 Ccm. Stickstoff bei 731 Mm. Bar. u. $6^\circ = 23,04$ % N.

$v_c = 253,2$ Ccm. $b_1 = 36$ Mm. $b = 734$ Mm. $t = 6^\circ$.

$v_o = 227,6$ Ccm. = 0,6214 Grm.

Diese gaben 0,4455 Grm. CO_2 u. 0,2862 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 19,555$ % C und 5,116 % H.

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 19,672 %	19,555 —
H	= 4,918 „	5,116 —
N	= 22,950 „	23,040 23,130

Bei bekannter Zusammensetzung des Gases ergibt sich das dem abgemessenen Gasvolum entsprechende Gewicht in Grammen leicht durch folgende Betrachtung. Die Moleküle aller Gase nehmen unter gleichen Verhältnissen den gleichen Raum ein; ein Molekül Wasserstoff = 2 Grm. = 22,34 Liter bei 760 Mm. Bar. und 0° , demnach auch ein Mol. $\text{CH}_3\text{NO}_2 = 61,0$ Grm. = 22,34 Liter.

Angew. Gasvolum in Ccm. bei 0° u. 760 Mm. Bar. = x
Gewicht desselben in Grm. = x

$$x = \frac{x \cdot 61,0}{22340}$$

Bei Gasen unbekannter Zusammensetzung kann man die Befunde in Volumtheilen ausdrücken und erhält so direct die volumprocentische Zusammensetzung — oder man bestimmt das specifische Gewicht des Gases und daraus das absolute Gewicht des angewandten Gasvolumens.

Fig. 2 zeigt eine Modification vorbeschriebener Pipette, welche zum Auffangen, Aufbewahren und Ueberfüllen von Gasen sich als zweckmässig erwiesen hat, und welche ohne Commentar verständlich sein dürfte.

Tübingen, Laborat. für angewandte Chemie, Aug. 1885.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 71.

Versuche über Nitromethan;

vorläufige Mittheilung

von

Arthur Pfungst.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. E. von Meyer habe ich einige Versuche in Betreff des Verhaltens von Nitromethan angestellt, über welche ich einstweilen kurz berichten möchte.

Dichlorhydrin (1 Mol.) wurde mit Nitromethan (2 Mol.) in Röhren 20 Stunden lang auf 220° erhitzt. Dabei scheiden sich reichliche Mengen Chlorammonium aus. Beim Oeffnen der Röhre entwich so viel Kohlensäure, dass ein Theil des Röhreninhaltes herausgeschleudert wurde. Die Flüssigkeit, welche nicht mehr nach Dichlorhydrin roch, wurde vom Chlorammonium abfiltrirt und fractionirt. Von 200° ab wurde die Destillation im Vacuum vollendet, wobei ein wasserhelles, ätherisch riechendes Oel überging, welches, über Chlorcalcium getrocknet, nach zweimaliger Rectification zur Analyse verwendet wurde; letztere führte zu der Formel: $C_4H_6O_2Cl_2$.

Durch Erwärmen dieser Verbindung mit einem Ueberschuss von alkoholischem Natron auf dem Wasserbade wurde sie unter Bildung von Chlornatrium zersetzt; das Filtrat hinterliess nach Abdestilliren des Alkohols ein Oel, welches sich leicht im Wasser löste und durch Erwärmen damit in Ameisensäure und Glycerin zerfiel. Danach ist diese Flüssigkeit das Monoformin des Glycerins, C_3H_5 $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ O(CHO) \end{array} \right.$, welches man bekanntlich durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190° darstellt. — Die obige Verbindung: $C_4H_6Cl_2O_2$ kann demnach als der Ameisensäureäther des Dichlorhydrins,

C_3H_5 $\left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ O(CHO) \end{array} \right.$, angesprochen werden. — Ich beabsichtige,

in dieser Verbindung das Chlor zunächst durch Formyl zu ersetzen, ferner andere Säureradicale einzuführen.

In derselben Weise, wie das Dichlorhydrin, behandelte ich auch das Aethylenchlorhydrin mit Nitromethan und erhielt wiederum Chlorammonium und Kohlensäure als Nebenprodukt. Bei der fractionirten Destillation ging von 130° an ein wasserhelles Oel über, welches im Vacuum abdestillirt wurde. Dasselbe ist chlorhaltig. Mit seiner Reindarstellung und Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

Ueberhaupt soll die Einwirkung des Nitromethans auf Alkohole studirt werden, und ich hoffe, bald Näheres darüber berichten zu können.

Im Anschluss an diese Versuche möchte ich noch kurz das Verhalten von Nitromethan zu Phenylhydrazin erwähnen.

Phenylhydrazin löst sich leicht in Nitromethan und krystallisirt daraus, selbst bei einer Temperatur von 20°, in schönen gelben Tafeln. Salzsaurer Phenylhydrazin wurde mit Natriumnitromethan zu gleichen Theilen gemengt. Nach Zusatz von Wasser erfolgte eine heftige Explosion, welche das Gefäß vollständig zerschmetterte. Nitromethan wurde sodann mit Phenylhydrazin in einer Röhre zehn Stunden lang bis auf 140° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich reichlich Methylamin, welches durch die reducirende Wirkung des Phenylhydrazins aus Nitromethan gebildet ist. Die Flüssigkeit in der Röhre färbte sich roth. Nach längerem Stehen schieden sich Krystalle ab, welche wegen ihrer geringen Menge noch nicht näher untersucht werden konnten.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, August 1885.

Notiz über Phenylparamid;

von

B. Hötte.

Auf Anregung des Herrn Prof. E. von Meyer habe ich Versuche über das Verhalten substituirtter Ammoniake gegen Mellithsäure in der Hitze angestellt. Zunächst wurde 1 Mol. Mellithsäure mit 6 Mol. Anilin im Rohre auf 160° während der Dauer von 6—7 Stunden erhitzt. Als Produkt erhielt ich eine weisse, amorphe Masse, welche bei längerem Stehen an der Luft eine schwach grünliche Färbung annahm. Dieser Körper verhält sich den meisten Lösungsmitteln gegenüber indifferent, nur von concentrirter Schwefelsäure wird er unter starker Bräunung aufgenommen, während er durch Kochen damit Zersetzung erleidet. Die Analyse dieser Substanz, welche bei 300° noch nicht schmilzt, zeigte, dass sich bei obigem Prozesse Phenylparamid, $C_{30}H_{15}O_6N_3 = C_6 \left(\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right) NC_6H_5$, gebildet habe.

0,3001 Grm. gaben 0,7702 Grm. CO_2 und 0,0846 Grm. H_2O .
0,2488 „ gaben bei 22° und 757 Mm. Bar. 18,1 Ccm. N.

Hieraus ergeben sich folgende Procentzahlen:

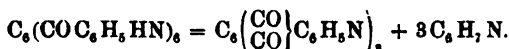
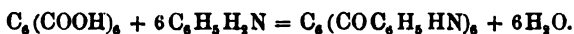
	Berechnet.	Gefunden.
C	70,17	69,86
H	2,90	3,13
N	8,23	8,37

Gleichzeitig habe ich auf anderem Wege das Phenylparamid dargestellt. Mellithsaurer Ammon wurde mit überschüssigem Anilin auf 170° zwei Tage lang erhitzt, wobei viel Ammoniak entwich. Der auf diesem Wege aus beiden Agentien erhaltene Körper zeigte, nachdem er einige Male mit Alkohol aufgeköcht war, genau dasselbe Verhalten, wie das vorhin beschriebene Phenylparamid. Eine Stickstoffbestimmung desselben bestätigte diese Vermuthung.

0,2637 Grm. gaben bei 21° und 760 Mm. Bar. 19,4 Ccm. N, was folgender Procentzahl entspricht:

	Berechnet.	Gefunden.
N	8,23	8,37

Der Bildungsprocess des Phenylparamids aus Mellithsäure und Anilin kann durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:



Ich wollte auch das dem Phenylparamid entsprechende Methylparamid darstellen, indem ich eine wässrige, 30 proc. Methylaminlösung auf Mellithsäure in derselben Weise, wie schon erläutert, einwirken liess. Als Produkt dieser Einwirkung erhielt ich einen weissen, in Wasser leicht löslichen Körper. Beim Uebergiessen desselben mit Kalilauge liess ein sofortiges Auftreten von Methylamin darauf schliessen, dass nur saures mellithsaurer Methylamin gebildet sei.

Zugleich möge hier erwähnt werden, dass ich augenblicklich die Einwirkung von Phenylhydrazin auf mehrbasische organische Säuren und deren Anhydride studire. So sei hier bemerkt, dass durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid unter Abspaltung von Wasser ein in schönen gelben Nadeln krystallisirender Körper entsteht, dessen Schmelzpunkt bei 175° bis 176° liegt. — Ich hoffe bald ausführlicher darüber berichten zu können.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, August 1885.

Ueber ein Dimethyltoluchinolin;

vorläufige Notiz

von

W. Pfitzinger.

Wie C. Beyer¹⁾ gezeigt hat, entsteht aus Aceton, Paraldehyd und Anilin durch Behandlung mit Salzsäure ein Dimethylchinolin. Wendet man statt des Anilins Paratoluidin an, so resultirt eine Base von der Zusammensetzung eines Dimethyltoluchinolins. Dieselbe ist fest; sie schmilzt bei 63° und siedet bei 277°—278° (uncorr.).

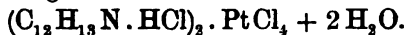
Untersucht wurden bis jetzt nur einige Salze, deren Analysen obige Annahme von der Zusammensetzung der Base unzweideutig bestätigten.

Das Pikrat, $(C_{12}H_{13}N)C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben Nadeln, die in Alkohol, auch in heissem, sehr schwer löslich sind, aber leicht von siedendem Aceton aufgenommen werden.

Das Dichromat, $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$, fällt aus der schwefelsauren Lösung der Base nach Zusatz von dichromsaurem Kali in rothgelben Nadeln aus, welche bei 150° unter Bräunung sich zu zersetzen beginnen.

Das salzsaure Dimethyltoluchinolin krystallisirt aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln, die sich in Alkohol sehr leicht lösen; es schmilzt bei 260° unter Zersetzung.

Das zugehörige Platindoppelsalz wird in gelben Nadeln erhalten; es enthält 2 Mol. Krystallwasser, hat demnach die Zusammensetzung:



Uebrigens ist das entwässerte Salz stark hygroskopisch. Ueber die Base selbst, sowie deren Verhalten hoffe ich bald ausführlich berichten zu können.

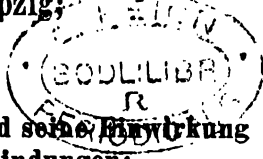
Leipzig, Chemisches Laboratorium, im August 1885.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 47 u. 32, 125.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Leipzig;

mitgetheilt von

E. von Meyer.



I. Ueber Chlorcarbonylsulfamyl und seine Einwirkung
auf stickstoffhaltige Verbindungen;

von

Hugo Schöne.

Einige auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. v. Meyer ausgeführte Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf stickstoffhaltige Körper lenkten meine Aufmerksamkeit auf die interessanten, fast noch gar nicht untersuchten, dem Chlorkohlensäureäther analog zusammengesetzten Verbindungen, die Schwefel an Stelle von Sauerstoff enthalten. Im Folgenden ist das Chlorcarbonylsulfamyl und seine Einwirkung auf stickstoffhaltige Körper beschrieben.

Anfangs versuchte ich eine Aethylverbindung herzustellen, und zwar erschien mir als bequemstes Ausgangsmaterial hierfür die Xanthogensäure. Entsprechende Mengen von Fünffach-Chlorphosphor und xanthogensaurem Kali wurden zusammengebracht, wobei energische Einwirkung stattfand. Um die Reaction zu mildern, wurde anfangs gekühlt, später aber einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die Masse wurde theilweise flüssig und lieferte beim Abdestilliren ein gelblich gefärbtes, unangenehm riechendes Liquidum, das dem Anschein nach aus Phosphorschwefelchlorid und dem gesuchten Chlorcarbsulfoxaethyl = $\text{ClCSOC}_2\text{H}_5$ bestand. Leider gelang es aber nicht, das letztere zu isoliren, da die Siedepunkte beider Flüssigkeiten vermuthlich sehr nahe beisammen liegen. Es musste daher von diesem Wege abgesehen werden, und glaubte ich nun am besten analog der Darstellungsweise des Chlorkohlensäureäthers verfahren zu sollen, da gemäss den Versuchen F. Salomon's¹⁾ vorausgesetzt werden konnte, dass Phosgen auf Mercaptan ebenso

¹⁾ Dies. Journ. [2] 7, 254.

einwirken werde, wie auf Alkohole. Wie unten gezeigt ist, bestätigte sich diese Ansicht vollkommen; ohne Zweifel wird auch Carbsulfürchlorid: CSCl_2 entsprechend einwirken. Leider bin ich jedoch noch nicht in der Lage gewesen, meine Untersuchungen auch auf diesen Körper auszudehnen, wie ursprünglich beabsichtigt war, aber es lässt sich mit Bestimmtheit erwarten, dass, je nachdem man Chlorkohlenoxyd oder Chlorkohlensulfid auf Alkohole bezw. Mercaptane einwirken lässt, drei verschiedene schwefelhaltige Körper entstehen, von denen zwei isomer sind.

Die Gruppe der Methyläther würde sonach aus folgenden drei Körpern bestehen:

- 1) $\text{CO} \begin{matrix} \text{SCH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} = \text{Chlorcarbonylsulfmethyl.}$
- 2) $\text{CS} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} = \text{Chlorcarbsulfoxymethyl.}$
- 3) $\text{CS} \begin{matrix} \text{SCH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} = \text{Chlorcarbsulfürsulfmethyl.}$

Ihre muthmaassliche Entstehungsweise wird durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:

- 1) $\text{CH}_3\text{SH} + \text{COCl}_2 = \text{CO} \begin{matrix} \text{SCH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{HCl.}$
- 2) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CSCl}_2 = \text{CS} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{HCl.}$
- 3) $\text{CH}_3\text{SH} + \text{CSCl}_2 = \text{CS} \begin{matrix} \text{SCH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{HCl.}$

In gleicher Weise würden für Amyl die folgenden drei Körper in Betracht kommen:

- 1) $\text{CO} \begin{matrix} \text{SC}_5\text{H}_{11} \\ \text{Cl} \end{matrix} = \text{Chlorcarbonylsulfamyl.}$
- 2) $\text{CS} \begin{matrix} \text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \text{Cl} \end{matrix} = \text{Chlorcarbsulfoxamyl.}$
- 3) $\text{CS} \begin{matrix} \text{SC}_5\text{H}_{11} \\ \text{Cl} \end{matrix} = \text{Chlorcarbsulfürsulfamyl.}$

Von der Darstellung einer hierher gehörenden Aethylverbindung nahm ich bald Abstand. Die verhältnissmässig

leichte Darstellungsweise des Amylmercaptans gab mir Veranlassung, meine Untersuchung zunächst auf das Chlorcarbonylsulfamyl zu beschränken.

Darstellung von Chlorcarbonylsulfamyl.

Chlorkohlenoxyd wurde in Amylmercaptan bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet; da hierbei Wärmeentwicklung auftrat, so war die Reaction anscheinend sofort vor sich gegangen. Bei dem darauf folgenden Destillationsversuche zeigte es sich indessen, dass das Chlorkohlenoxyd nur sehr wenig auf das Mercaptan eingewirkt hatte, da ersteres beim Erhitzen in der Hauptsache unverändert aus der Lösungsflüssigkeit entwich. Eine zweite, mit Phosgen gesättigte Mercaptanlösung liess ich daher einige Zeit ruhig stehen. Schon nach einigen Stunden traten in der klaren Flüssigkeit Gasblasen auf, die aus Salzsäure bestanden. Später wurde diese Entwicklung noch reichlicher, und nach einigen Tagen schien die Reaction beendet. Bei der jetzt vorgenommenen Destillation entwichen zunächst Ströme von Salzsäuregas und überschüssigem Phosgen, sodann ging eine geringe Menge Destillat bis 190° über; der Siedepunkt der Hauptmenge lag zwischen 190° und 195° . Eine ganz geringe Menge ging erst bei über 200° über, dieselbe bestand jedenfalls aus Produkten partieller Zersetzung und aus Verunreinigungen der angewandten Substanzen. Das bis 190° siedende Destillat erwies sich als ein Gemenge von noch unzersetztem Amylmercaptan und Chlorcarbonylsulfamyl, während der bei 190° bis 195° siedende Theil das letztere fast rein enthielt. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet worden war, mehrfacher fractionirter Destillation unterworfen und lieferte endlich ein bei 193° constant siedendes, wasserhelles und das Licht stark brechendes Liquidum vom spec. Gew. 1,078 bei $17,5^{\circ}$. Sein eigenthümlicher, unangenehmer Geruch erinnert einmal entfernt an Mercaptan, sodann an Amylalkohol. Im Gegensatz zu Chlorkohlensäureäther raucht es im ganz reinen Zustande selbst an feuchter Luft nicht, ist überhaupt beständiger gegen Wasser, als der erstere.

Nachdem die Flüssigkeit nochmals über Chlorcalcium getrocknet und destillirt worden war, wurde das nun chemisch reine Produkt analysirt.

Mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt lieferten:

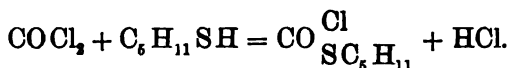
I. 0,3885 Grm. des Chlorids 0,6155 Grm. CO_2 = 0,1678 Grm. C = 43,19 % und 0,2350 Grm. H_2O = 0,0261 Grm. H = 6,72 %.

II. 0,4350 Grm. gaben 0,8560 Grm. AgCl und 0,0125 Grm. Ag = 0,0920 Grm. Cl = 21,10 %.

III. 0,3905 Grm. gaben 0,4650 Grm. BaSO_4 = 0,0688 Grm. S = 19,34 %.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_6 = 72 = 43,24 %		43,19	—	—
H_{11} = 11 = 6,61 „		6,72	—	—
S = 32 = 19,22 „		—	—	19,34
Cl = 35,5 = 21,32 „		—	21,10	—
O = 16 = 9,61 „		—	—	—
	166,5 100,00			

Das erhaltene Produkt war also unzweifelhaft Chlorcarbonylsulfamyl, und seine Entstehungsweise erhellt ohne Weiteres aus folgender Gleichung:



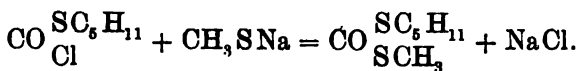
Die nachfolgenden Versuche wurden angestellt, um die in obiger Gleichung angegebene Constitution der Verbindung festzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen.

Chemisches Verhalten des Chlorcarbonylsulfamyls.

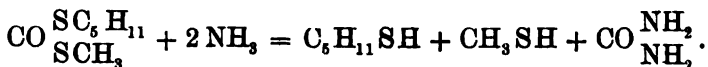
Einwirkung von Natriummethylmercaptid.

Aequivalente Mengen von Chlorcarbonylsulfamyl und Natriummethylmercaptid wurden zusammengebracht, worauf starke Erwärmung eintrat. Die nachherige Destillation ergab einen Aether von ca. 140° Siedepunkt, dem, wie später angeführte Reactionen zeigen, die Zusammensetzung: $\text{CO} \begin{array}{c} \text{SC}_6\text{H}_{11} \\ \text{SCH}_3 \end{array}$ zukommt. Er besitzt einen sehr unangenehmen Geruch, der entfernt an Schwefelwasserstoff erinnert. Seine Entstehungsweise erläutert die Formelgleichung:

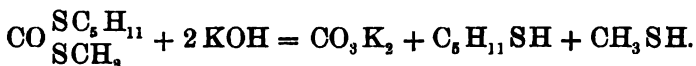
und seine Einwirkung auf stickstoffhalt. Verbindgn. 245



Bei der Behandlung des Aethers mit alkoholischem Ammoniak in der Wärme tritt sofort Mercaptangeruch auf, und ein weisser Niederschlag, der sich jedoch im Ueberschuss des Reagens wieder löste, wurde gebildet. Der Niederschlag erwies sich als Harnstoff; die Reaction geht also in folgender Weise vor sich:



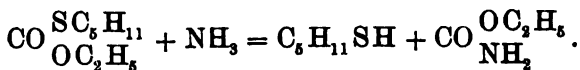
Alkoholische Kalilauge bewirkt ebenfalls die Fällung eines weissen Niederschlages und Auftreten von Mercaptangeruch. Der Niederschlag bestand jedoch in diesem Falle aus kohlensaurem Kali. Die Umsetzung fand also nach folgender Gleichung statt:



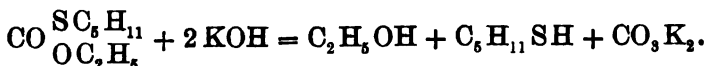
Einwirkung auf Natriumalkoholat.

Um auch einen Aether zu untersuchen, der nur ein Atom Schwefel enthält, liess ich Natriumalkoholat auf Chlorcarbonylsulfamyl einwirken. Der entstandene Aether besass einen weit weniger unangenehmen Geruch, als der soeben beschriebene, doppelt geschwefelte, wurde aber leider nur in sehr geringer Menge erhalten. Man muss ihm die Zusammensetzung: $\text{CO} \begin{array}{c} \text{SC}_5\text{H}_{11} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ zuschreiben.

Alkoholisches Ammoniak wirkt nicht wie auf das doppelt geschwefelte Produkt ein, sondern der Process verläuft folgendermaassen:



Alkoholische Kalilauge wirkte dagegen ganz wie auf den erstbeschriebenen Aether nach der Gleichung:



Mit Leichtigkeit lassen sich voraussichtlich noch mehrere analoge Aether auf ähnliche Weise aus Chlorcarbonylsulfamyl herstellen. Ich glaubte jedoch von ihrer Darstellung und Untersuchung absehen zu dürfen, da dieselben theilweise schon auf andere Weise erhalten worden sind, andererseits sich aber gewiss den beiden dargestellten Körpern ganz analog verhalten werden.

Nach den mitgetheilten Reactionen kann es wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass dem Chlorcarbonylsulfamyl die aufgestellte Formel wirklich zukommt, und es als ein dem Chlorkohlensäureäther entsprechend zusammengesetztes Chlorid anzusehen ist.

Da sich Chlorkohlensäureäther, wenn er über seinen Siedepunkt erhitzt wird, in Kohlensäure und Aethylchlorid zerlegt, so war zu prüfen, ob Chlorcarbonylsulfamyl bei gleicher Behandlung sich in Kohlenoxysulfid und Chloramyl zerlegen würde. Ein dahin zielender Versuch ergab, dass eine viel tiefer gehende Zersetzung stattfand. Das zum Versuch benutzte Rohr enthielt unter sehr hohem Druck Schwefelwasserstoff, und neben Spuren von anderen Schwefelverbindungen etwas Kohlensäure und ausgeschiedene Kohle.

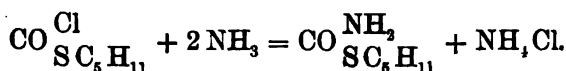
Um einige physikalische Eigenschaften des geschwefelten und ungeschwefelten Aethers vergleichen zu können, stellte ich mir das entsprechende ungeschwefelte Chlorid durch Einleiten von Phosgen in Amylalkohol dar. Nach erfolgter Rectification stellte es sich als ein schwach und kaum unangenehm riechendes, wasserhelles Liquidum von dem Siedepunkt 153° und dem spec. Gew. 1,032 bei 15° dar. Der Siedepunkt der geschwefelten Verbindung liegt also 40° höher; die gewöhnliche Differenz für den Eintritt von Schwefel ist somit genau innegehalten. Das spec. Gew. zeigt eine Differenz von ca. 0,046. Der Brechungsexponent des Chlorcarbonylsulfamyls beträgt 1,4766 für die *D*-Linie. Die ungeschwefelte Verbindung bricht das Licht etwas weniger stark.

Einwirkung auf Ammoniak.

Amidocarbonylsulfamyl.

Leitet man trocknes Ammoniak in gut gekühltes Chlorcarbonylsulfamyl, so erstarrt die Flüssigkeit unter Erwärmung bald zu einem Krystallmagma. Durch Behandeln mit Aether wird diesem ein Körper entzogen, der in schönen, glänzend weissen Blättchen von dem Schmelzpunkt 107° krystallisirt, während Salmiak zurückbleibt.

Die Reaction lässt sich daher durch folgende Gleichung interpretiren:



Durch die Analyse des Productes wurde die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt:

I. 0,3485 Grm. der Subst. gaben 0,6305 Grm. CO₂ = 0,1719 Grm. C = 49,32 % und 0,2813 Grm. H₂O = 0,08126 Grm. H = 8,97 %.

II. 0,5725 Grm. gaben bei 10° und 758 Mm. Druck 43,8 Ccm. N = 9,21 %.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₆ = 72 =	48,98 %	49,32	—
H ₁₃ = 13 =	8,84 „	8,97	—
N = 14 =	9,59 „	—	9,21
S = 32 =	21,77 „	—	—
O = 16 =	10,88 „	—	—
	147 100,00		

Der neue Körper ist, da er das ursprüngliche Chlor durch Amid ersetzt enthält, als Amidocarbonylsulfamyl zu bezeichnen. Er ist ganz unlöslich in kaltem, aber ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Beim Kochen damit zersetzt er sich unter Freiwerden von Amylmercaptan. In Alkohol und Aether löst er sich mit Leichtigkeit.

Obgleich die angenommene Zusammensetzung schon der Entstehungsweise des Körpers nach sehr wahrscheinlich ist, so wurde doch, um seine Constitution ganz sicher zu stellen, sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge und alkoholisches Ammoniak geprüft. Beide Reactionen bestätigten die an-

genommene Zusammensetzung. Erhitzt man Amidocarbonylsulfamyl mit alkoholischer Kalilauge, so wird Mercaptan und Ammoniak frei, ausserdem entsteht kohlenaures Kali. Mit alkoholischer Ammoniaklösung wird Mercaptan und Harnstoff gebildet.

Da zu erwarten war, dass das Sulfamyl leicht aus dem Körper austreten würde, so liess ich Anilin auf denselben einwirken, um monophenylirten Harnstoff zu erhalten. Jedoch im Wasserbade löste sich Amidocarbonylsulfamyl zwar leicht in Anilin auf, krystallisirte aber beim Erkalten unverändert wieder aus. Es wurde daher stärker erhitzt, und jetzt ergaben sich beim Erkalten Nadeln, die sich als Diphenylharnstoff auswiesen. Ausser dem Radical SC_5H_{11} war also auch Amid ausgetreten. Dem bei der Reaction stark auftretenden Amylmercaptan war in der That deutlich Ammoniak beigemischt.

Mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Platinchlorid giebt Amidocarbonylsulfamyl in Wasser unlösliche, weisse bez. röthlichgelbe Niederschläge, die sich beim Kochen nicht verändern. Diese Doppelverbindungen sind völlig amorph und weder in Alkohol noch Aether löslich.

Die starken Mineralsäuren wirken auf Amidocarbonylsulfamyl heftig ein und zerstören dasselbe schliesslich vollständig. Lässt man salpetrige Säure auf die in Wasser suspendirte Verbindung einwirken, so verschwinden allmählich die Krystalle, und unter Abspaltung von Stickstoff resultirt ein in Wasser unlösliches Oel, welches leider nicht in genügender Menge und Reinheit für die Analyse erhalten werden konnte.

Mit wässrigem Ammoniak reagirt Chlorcarbonylsulfamyl unter Bildung eines schwefelfreien Körpers, der aber auch nicht rein erhalten werden konnte.

Um zu constatiren, ob Chlorcarbonylsulfamyl auch auf organische Derivate des Ammoniaks einwirke, wurde trockenes Methylamin in das Chlorid eingeleitet. Es trat sofort Reaction ein, und unter starker Erwärmung erstarrte die ganze Masse, ebenso wie beim Ammoniak, zu einem Krystallmagma. Dasselbe wurde mit Aether behandelt, der eine weisse, gut kry-

stallisirte Masse zurückliess, die sich bei der späteren Untersuchung als salzsaures Methylamin auswies. Die ätherische Lösung wurde unter den luftleeren Exsiccator gebracht, leider konnte aber kein festes Produkt aus derselben erhalten werden. Da nicht anzunehmen ist, dass das Methylamin-derivat eine Flüssigkeit darstellt, so bleibt nur der Schluss übrig, dass dasselbe unbeständig ist und sich bei der allerdings ziemlich bedeutenden Wärme zersetzt hat, die bei der oben beschriebenen Reaction entwickelt wird.

Einwirkung auf Anilin.

Phenylamidocarbonylsulfamyl.

Mit Anilin, als dem Phenylamin, reagirt Chlorcarbonylsulfamyl unter starker Temperaturerhöhung. Bringt man 1 Molekül des Chlorids mit 2 Molekülen Anilin zusammen, so erstarrt die ganze Masse sofort zu einem festen, weissen Krystallgemisch. Um eine allzu starke Erhitzung zu vermeiden, fand ich es am zweckmässigsten, das Chlorid in gut gekühltes Anilin allmählich eintropfen zu lassen. Nach Beendigung der Reaction wurde das entstandene Produkt mit Aether ausgezogen, aus welchem bald prachtvolle, lange Nadeln auskrystallisirten, während salzsaures Anilin ungelöst zurückblieb. Das aus Aether auskrystallisirte Produkt konnte anfangs nicht ganz rein erhalten werden, da es durch Umkrystallisiren von einem unvermeidlichen Ueberschuss von Anilin oder Chlorid nicht völlig zu befreien war. Es wurde deshalb bei einem weiteren Versuch ein geringer Ueberschuss von Anilin angewendet und nach beendigter Reaction mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Krystallgemisch mit Aether ausgezogen, und jetzt die gesuchte Verbindung aus demselben rein erhalten, da alles überschüssige Anilin als salzsaure Verbindung ungelöst zurückgeblieben war.

Die neue Verbindung krystallisirt, wie schon bemerkt, in schönen, langen Nadeln mit einer Schmelztemperatur von 67°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heissem, ganz unlöslich aber in kaltem Wasser.

In kochendem Wasser schmilzt sie zu Oeltropfen, die sich unter Entwicklung von Mercaptan zersetzen.

Die Analyse ergab:

I. 0,5870 Grm. der Verbindung gaben 1,3825 Grm. CO_2 = 0,3770 Grm. C = 64,23 % und 0,4080 Grm. H_2O = 0,453 Grm. H = 7,73 %.

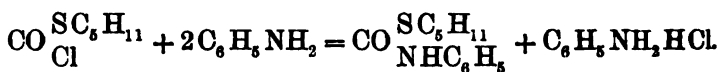
II. 0,4360 Grm. gaben 1,0295 Grm. CO_2 = 0,2808 Grm. C = 64,34 % und 0,3020 Grm. H_2O = 0,0835 Grm. H = 7,68 %.

III. 0,6690 Grm. gaben bei 14° und 762 Mm. Druck 35,6 Ccm. N = 6,43 %.

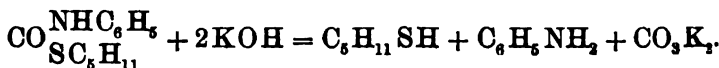
Formel.	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
$\text{C}_{12} = 144 = 64,57 \%$		64,23	64,34	—
$\text{H}_{17} = 17 = 7,62 \%$		7,73	7,68	—
$\text{N} = 14 = 6,28 \%$		—	—	6,43
$\text{S} = 32 = 14,35 \%$		—	—	—
$\text{O} = 16 = 7,18 \%$		—	—	—
	223 100,00			

Obiger Berechnung ist die Zusammensetzung $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{SC}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$

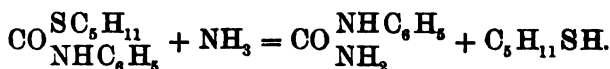
zu Grunde gelegt. Da die berechneten Werthe mit den durch die Analyse gefundenen übereinstimmen, so muss die Verbindung als Phenylamidocarbonylsulfamyl angesprochen werden. Ihre Entstehung erhellt aus folgender Gleichung:



Erwärmt man Phenylamidocarbonylsulfamyl mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht Amylmercaptan, Anilin und kohlen-saures Kali nach der Gleichung:



Mit alkoholischem Ammoniak liefert die Verbindung Monophenylharnstoff und Amylmercaptan:



Beide Reactionen bestätigen die angenommene Constitution.

Die Mineralsäuren wirken ebenso wie auf Amidocarbonylsulfamyl heftig auf die Anilidoverbindung unter vollständiger Zersetzung der letzteren ein. Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid liefert Phenylamidocarbonylsulfamyl weisse, flockige, in Aether und Alkohol völlig unlösliche Niederschläge. Mit Platinchlorid verbindet es sich in der Kälte nicht, erst beim Erwärmen fällt ein ebenfalls flockiger, gelber Niederschlag.

Auf Derivate des Anilins wirkt Chlorcarbonylsulfamyl zwar ein, aber die resultirenden Körper sind äusserst unbeständig. Schon beim Versuche, sie umzukrystallisiren, zerfielen dieselben ausnahmslos wieder, und zwar verhielten sich hierbei die Aniline, welche ein Phenylwasserstoffatom ersetzt enthielten, ganz ebenso wie die ein Säureradical enthaltenden Anilide.

Einwirkung auf Harnstoff.

Uramidocarbonylsulfamyl.

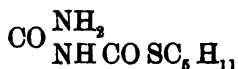
Auf Harnstoff wirkt Chlorcarbonylsulfamyl in der Kälte nicht ein, digerirt man jedoch gleiche Moleküle längere Zeit im Wasserbade, so erhält man einen in Aether schwer, in heissem Alkohol aber ziemlich leicht löslichen Körper, der in kleinen atlasglänzenden Nadeln krystallisirt und den Schmelzpunkt 176° besitzt; während der Reaction ist Salzsäureentwicklung bemerkbar. Wendet man 2 Moleküle Harnstoff an, so entsteht neben der neuen Verbindung salzsaurer Harnstoff. Dieselbe scheint sich nur innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen zu bilden. Erhitzt man nur wenig über 100° , so bildet sich ein dickflüssiges, äusserst unangenehm riechendes Oel, das selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallinisch erstarrte und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Die Analyse wies den neuen oben beschriebenen Körper als Uramidocarbonylsulfamyl aus. Sie ergab folgende Werthe:

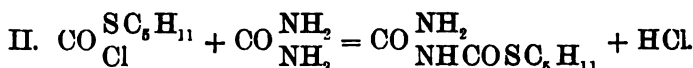
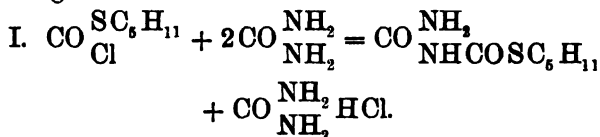
0,2840 Grm. der Substanz gaben 0,1900 Grm. H_2O = 0,0201 Grm.
 H = 7,43 % und 0,4570 Grm. CO_2 = 0,1250 Grm. C = 48,87 %.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.
C ₇ = 84 =	44,20 %	43,87 %
H ₁₄ = 14 =	7,37 „	7,43 „
S = 32 =	16,85 „	—
N ₂ = 28 =	14,73 „	—
O ₂ = 32 =	16,85 „	—
	190	100,00

Der Substanz kommt also die Zusammensetzung



zu. Die Entstehung des Körpers erfolgt offenbar, je nachdem man mehr oder weniger Harnstoff anwendet, nach den Gleichungen:



Mit kochendem Wasser zersetzt sich Uramidocarbonylsulfamyl sehr leicht, während es in kaltem Wasser völlig unlöslich ist. Mit alkoholischem Ammoniak wird es in Biuret und Amylsulphydrat zerlegt, alkoholische Kalilauge regeneriert Harnstoff neben Kohlensäurem Kali und Mercaptan. Verfährt man bei der letzteren Reaction nicht sehr vorsichtig, so wird der Harnstoff sofort weiter in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

In sehr verdünnt alkoholischer Lösung liefert Uramidocarbonylsulfamyl mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid weisse Niederschläge, die ebenso wie die schon früher beschriebenen Doppelverbindungen in Aether und Alkohol völlig unlöslich sind. Mit Platinchlorid entsteht ebenfalls eine Doppelverbindung, aber dieselbe ist so leicht löslich in verdünntem Alkohol, dass sie anfangs ganz übersehen wurde.

Wie A. W. Hofmann angiebt, liefert Allophansäureäther, der ja eine dem Uramidocarbonylsulfamyl ganz analoge Verbindung ist, mit wässrigem Ammoniak im geschlosse-

nen Rohre erhitzt Biuret, während bei Behandlung mit Anilin das diphenylirte Biuret entsteht. Daher wurde geprüft, ob sich Uramidocarbonylsulfamyl ebenso verhalte. Ich erwartete, dass die erstere Reaction ebenso vor sich gehen werde, während ich bei der zweiten ein monophenylirtes Produkt zu erhalten hoffte. Nachdem die Verbindung mit wässrigem Ammoniak längere Zeit im Rohre auf 100° erhitzt worden war, ergab sich in der That Amylmercaptan und Biuret, dessen Schmelzpunkt bestimmt wurde. Aber auch die zweite Reaction war ganz in der von Hofmann beschriebenen Weise vor sich gegangen, es war Diphenylbiuret entstanden.

Da es wahrscheinlich war, dass noch ein anderes Wasserstoffatom im Uramidocarbonylsulfamyl durch ein Radical vertretbar sei, liess ich Acetylchlorid auf dasselbe einwirken. Dasselbe lieferte jedoch im offenen Kölbchen kein Resultat, da die zur Reaction nothwendige Temperatur jedenfalls nicht erreicht werden konnte. Es wurden daher entsprechende Mengen im Rohr eingeschlossen und zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen entwich etwas Salzsäure. Im Rohre war neben grossen, gut ausgebildeten Nadeln eine weisse, undeutlich krystallinische Masse zu bemerken, die sich nicht in Benzol löste und, wie die Untersuchung lehrte, aus salzsaurem Harnstoff bestand. Die Nadeln wurden aus Benzol umkrystallisirt und nach längerem Stehen unter dem Exsiccator der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

I. 0,2595 Grm. Substanz gaben 0,1618 Grm. $H_2O = 0,018$ Grm.
 $H = 6,93 \%$ und 0,4405 Grm. $CO_2 = 0,1201$ Grm. $C = 46,30 \%$.

II. 0,8358 Grm. gaben bei 19° und 752 Mm. Druck 35,9 Ccm.
 $N = 0,04083$ Grm. = 12,16 %.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
$C_9 = 108 = 46,55 \%$		46,30	—
$H_{16} = 16 = 6,89 \%$		6,93	—
$N_2 = 28 = 12,07 \%$		—	12,16
$S = 32 = 13,80 \%$		—	—
$O_3 = 48 = 20,69 \%$		—	—
	232 100,00		

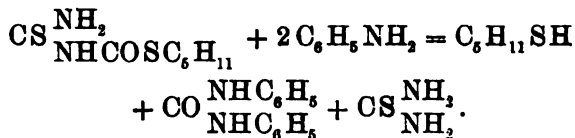
Die Verbindung ist daher Acetyluramidocarbonylsulfamyl: $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHCO} \\ \text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}) \end{matrix} \text{SC}_6\text{H}_{11}$. Sie löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aether, scheint sich aber mit den letzteren beiden Lösungsmitteln, wenn sie nicht ganz wasserfrei sind, zu zersetzen. Ihre Reindarstellung wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol bewerkstelligt, jedoch durch ihre ungemein grosse Löslichkeit sehr erschwert. Die Schmelztemperatur des Acetyluramidocarbonylsulfamyls ist 85° .

Einwirkung auf Sulfo-Harnstoff.

Sulfoharnstoff wird im Wasserbade allmählich von Chlorcarbonylsulfamyl verändert. Aequivalente Mengen beider wurden so lange erhitzt, bis die ganze Masse erst fest, sodann aber unter Gelbfärbung halb flüssig wurde. Nach dem Erkalten wurde das erhaltene Produkt mit Aether behandelt. Ein gelbes, sehr unangenehm, betäubend riechendes Oel löste sich, während eine weisse krystallinische Masse zurückblieb, die sich als salzsaure Sulfoharnstoff auswies. Im luftleeren Raum erstarrte das gelbe Oel zu einem halbflüssigen Brei der selbst nach längerem Stehen diese Beschaffenheit nicht veränderte. Unter dem Mikroskop waren neben schlecht ausgebildeten, halb zerflossenen Krystallen deutlich feste, rhombische Prismen zu erkennen, die jedenfalls aus salzsaurem Sulfoharnstoff bestanden. Eine Analyse war demnach unthunlich und mehrfache Versuche, die Körper durch Umkrystallisiren zu trennen, schlugen fehl.

Um dennoch einen Schluss auf die gebildete Verbindung machen zu können, liess ich Anilin darauf einwirken. Beim Erwärmen entstand eine vollkommen homogene Lösung, aus der sich nach Zusatz von Alkohol beim Erkalten schöne, nadelförmige Krystalle abschieden. Ich hatte erwartet, dass ein mono- oder diphenylirter Sulfoharnstoff resultiren werde, aber die Untersuchung zeigte, dass Diphenylharnstoff neben etwas regenerirtem Sulfoharnstoff erzeugt war. Während der Reaction war in der That starker Mercaptangeruch bemerklich. Es hatte also eine Umsetzung stattgefunden, die, wenn man annimmt, dass der ursprünglich aus Sulfoharnstoff

entstandenen Verbindung die Formel $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NHCO} \end{matrix} \text{SC}_6\text{H}_{11}$ zukommt, wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich gegangen war:



Um zu prüfen, ob sich das ungeschwefelte Chlorid gegen Sulfoharnstoff ebenso verhalten würde, liess ich Chlorkohlensäureamylaether auf denselben einwirken. Ich hegte dabei die Nebenabsicht, den muthmasslich resultirenden Körper $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NHCO} \end{matrix} \text{OC}_6\text{H}_{11}$ einer vergleichenden Untersuchung mit dem isomeren Uramidocarbonylsulfamyl zu unterwerfen. Der genannte Körper konnte jedoch nicht erhalten werden, das geschwefelte und ungeschwefelte Chlorid verhalten sich also bezüglich ihrer Einwirkung auf Sulfoharnstoff vollständig gleich. Ueberhaupt konnte ich keine der theoretisch möglichen mit den erhaltenen Körpern isomeren Substanzen darstellen.

Einwirkung auf Monophenylharnstoff.

Bringt man entsprechende Mengen von Monophenylharnstoff und Chlorcarbonylsulfamyl zusammen und erhitzt im Wasserbade, so erfolgt bald Einwirkung. Man bemerkt nach einiger Zeit, dass die Krystalle des Phenylharnstoffs zerfliessen. Bald tritt reichliche Salzsäureentwicklung ein und man erhält das Endprodukt, ein bräunlich gefärbtes Oel, das unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man hieraus weisse Nadeln von dem Schmelzpunkt 129° . Leider zeigte sich aber schon bei der Schmelzpunktsbestimmung, dass die Substanz nicht völlig rein war und hierauf angestellte Versuche den Körper durch mehrfaches Umkrystallisiren zu reinigen, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit desselben. Erwähnt sei noch, dass der Körper mit Silbernitrat und sehr

verdünnter Salpetersäure eine in Nadeln krystallisirende Doppelverbindung liefert, die aber auch nicht völlig rein erhalten werden konnte.

Einwirkung auf Monophenylsulfoharnstoff.

Auf Monophenylsulfoharnstoff wirkt Chlorcarbonylsulfamyl beim Erhitzen heftig ein. Unter starkem Schäumen der zu einer gelben Flüssigkeit geschmolzenen Reagentien entweicht Salzsäure. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem zähen, gelben, gummiartigen Harze. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst und lieferte nach einiger Zeit eine breiige, halb krystallinische, halb ölige Masse. Sie wurde mit Aether-Alkohol gewaschen und gab schliesslich ein festes, weisses Produkt. Beim Umkrystallisiren entstanden hieraus schöne, prismatische Nadeln, die für den gesuchten Körper gehalten wurden. Eine Schmelzpunktsbestimmung erweckte jedoch Zweifel, und eine hierauf vorgenommene Analyse zeigte, dass derselbe schon wieder zerfallen und Monophenylsulfoharnstoff regenerirt worden war. Es wurden daher neue Versuche angestellt, und zwar glaubte ich die Ursache des ersten Misserfolges in zu langer Erwärmung suchen zu müssen. Nach verschiedenen misslungenen Versuchen wurden daher entsprechende Mengen der Reagentien nur so lange schwach erwärmt, bis ein zähflüssiges, gelbes Oel resultirte. Unter dem Exsiccator krystallisirten hieraus ziemlich grosse prismatische Nadeln, die durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Es musste jedoch hierbei mit grosser Vorsicht verfahren werden, da sich die Substanz äusserst leicht zersetzt. Der Körper, der den Schmelzpunkt 102° besitzt, wurde durch die Analyse als Phenylsulfuramidocarbonylsulfamyl: $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHCOSC}_6\text{H}_{11} \end{array}$ bestimmt.

Dieselbe lieferte folgende Resultate:

I. 0,2945 Grm. Substanz gaben 0,5965 Grm. CO_2 = 0,1627 Grm. C = 55,24 % und 0,1760 Grm. H_2O = 0,01955 Grm. H = 6,64 %.

II. 0,2342 Grm. gaben bei 16° u. 752 Mm. Druck 21,2 Ccm. N = 0,02445 Grm. = 10,42 %.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_{13} = 156 = 55,32 %		55,24	—
H_{16} = 18 = 6,39 „		6,64	—
N_2 = 28 = 9,92 „		—	10,42
S_2 = 64 = 22,69 „		—	—
O = 16 = 5,68 „		—	—
	282 100,00		

Zur Stickstoffbestimmung musste leider wegen Mangels an Substanz nicht völlig reines, aus der Mutterlauge erhaltenes Material verwendet werden, da es nicht gelang, den Körper zum zweiten Male herzustellen.

Um dennoch einigen weiteren Aufschluss über denselben zu bekommen, versuchte ich seine Acetylverbindung herzustellen. Monophenylsulfoharnstoff wurde in Chlorcarbonylsulfamyl eingetragen, im Wasserbade schwach erwärmt und sodann, mit Acetylchlorid versetzt, 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich in der That ein geringer Niederschlag gebildet, der nach dem Auswaschen mit Benzol unter dem Mikroskop gut ausgebildete Nadeln zeigte. Der Schmelzpunkt wurde zu 240° bestimmt. Die Ausbeute war aber äusserst gering, da die Mutterlauge selbst nach längerem Stehen kein weiteres Material lieferte, sondern zu einer zähen, hellrothen Masse verharzte.

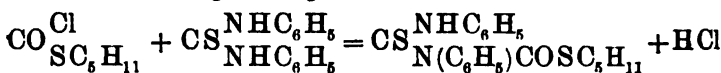
Einwirkung auf Diphenylharnstoff.

Diphenylharnstoff wird von Chlorcarbonylsulfamyl selbst bei mehrtägigem Erhitzen im offenen Gefässe nicht angegriffen. Daher wurden entsprechende Mengen im geschlossenen Rohre zuerst auf 150° , und da sich hierbei die eingeschlossene Masse noch unverändert zeigte, auf über 200° erhitzt. Beim Oeffnen entwichen grosse Mengen von Salzsäure und Kohlensäure, und das Rohr enthielt ausserdem noch ein dunkles Harz neben einer beträchtlichen Menge von Phenylsenföl, das deutlich durch den Geruch erkannt wurde. Es hatte also eine tiefgehende Zersetzung stattgefunden, die immerhin bemerkenswerth ist wegen der Umlagerung des Schwefels. Aus dem Produkte liess sich eine bestimmte Verbindung nicht isoliren.

Der Diphenylharnstoff verhält sich also dem Chlorcarbonylsulfamyl gegenüber anders, als alle anderen Harnstoff-derivate.

Einwirkung auf Diphenylsulfoharnstoff.

Digerirt man Diphenylsulfoharnstoff im Wasserbade kurze Zeit mit Chlorcarbonylsulfamyl, so wird die ganze Masse flüssig, und man erhält endlich ein gelbes Oel. Erst nachdem dieses in Alkohol gelöst worden war, krystallisirten sehr schöne, prismatische Nadeln aus. Dieselben hatten den Schmelzpunkt 87°. Die Annahme, dass der neue Körper nach der Formelgleichung:



entstanden sei, wurde durch die Analyse bestätigt:

I. 0,4420 Grm. Substanz gaben 0,2435 Grm. H₂O = 0,0270 Grm. H = 6,12 % und 1,0320 Grm. CO₂ = 0,2815 Grm. C = 63,69 %.

II. 0,3515 Grm. gaben bei 17° und 760 Mm. Druck 23,4 Ccm. N = 0,02716 Grm. = 7,73 %.

	Formel.	Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C ₁₉	= 228	= 63,69 %	63,69	—
H ₂₃	= 22	= 6,14 „	6,12	—
N ₂	= 28	= 7,82 „	—	7,73
S ₂	= 64	= 17,88 „	—	—
O	= 16	= 4,47 „	—	—
		358 100,00		

Die Verbindung, die ihrer Zusammensetzung nach den Namen Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl erhalten muss, zersetzt sich ebenso wie die schon früher beschriebenen Derivate des Chlorcarbonylsulfamyls mit kochendem Wasser und den starken Mineralsäuren. Mit Silbernitrat liefert die Substanz einen weissen, in verdünntem Alkohol unlöslichen Niederschlag, ebenso mit Quecksilberchlorid. Mit Platinchlorid giebt sie eine gelbe, amorphe Doppelverbindung. In kaltem Wasser ist Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl völlig unlöslich, in heissem löst es sich etwas, jedoch tritt bald Zersetzung unter Freiwerden von Amylmercaptan ein. In Alkohol und Aether löst es sich mit grosser Leichtigkeit.

Um zu ermitteln, ob sich das letzte Wasserstoffatom des ursprünglichen Schwefelharnstoffs ersetzen lasse, liess ich Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf den neuen Körper einwirken. Beim Erwärmen löste er sich auch vollkommen in den genannten Agentien auf, und nach dem Erkalten krystallisirten auf Zusatz von etwas Alkohol schöne farblose Nadeln aus. Eine Schmelzpunktsbestimmung lehrte jedoch, dass der Körper unverändert geblieben war.

Zur Entschwefelung des Körpers liess ich Quecksilberoxyd auf eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung desselben einwirken. Schon in der Kälte begann die Reaction, welche vorsichtig im Wasserbade vollendet wurde. Nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Schwefelquecksilber krystallisirten aus der Lösung unter dem Exsiccator schöne, farblose, zu sternförmigen Aggregaten angeordnete Nadeln aus. Die neue Verbindung besass den Schmelzpunkt 147° und erwies sich als völlig schwefelfrei. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass Diphenylguanidin gebildet worden war. Man konnte erwarten, dass sich ein carbosulfamylirtes Guanidin bilden werde; dasselbe war auch wahrscheinlich entstanden, hatte sich aber sofort wieder zersetzt.

Analyse des Diphenylguanidins, $C(NH) \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$.

0,2311 Grm. gaben bei 17° und 742 Mm. Druck 41,0 Cem. N = 0,0465 Grm. N = 20,11 %.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.
C_{12} = 156 =	73,98 %	—
N_2 = 42 =	19,91 „	20,11
H_{12} = 12 =	6,16 „	—
	211	100,00

Erhitzt man Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung längere Zeit mit Quecksilberoxyd auf 100° , so resultirt eine in Alkohol sehr leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Quecksilberdoppelverbindung, die aber äusserst unbeständig ist und sich schon an der Luft unter Bildung von Schwefelquecksilber zersetzt.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass sich das Chlorcarbonylsulfamyl stickstoffhaltigen Verbindungen gegenüber ganz ähnlich wie Chlorkohlensäureäther verhält. Wie dieser letztere mit Ammoniak und Anilin Urethan bez. Phenylurethan liefert, so erhält man durch Behandlung mit ersterem die entsprechenden geschwefelten Verbindungen Amidocarbonylsulfamyl und Phenylamidocarbonylsulfamyl. Dem Allophansäureäther steht das Uramidocarbonylsulfamyl gegenüber und auch gegen die Derivate des Harnstoffs verhält sich das geschwefelte Chlorid dem Chlorkohlensäureäther entsprechend.

Am leichtesten und glattesten lassen sich die Derivate des Ammoniaks und Anilins darstellen, sie werden schon bei gewöhnlicher Temperatur gebildet. Auf alle Harnstoffverbindungen reagirt das Chlorcarbonylsulfamyl erst in der Wärme. Die Reagentien bilden anfangs eine klare Lösung, nach einiger Zeit tritt jedoch Gasentwicklung ein. Da die carbsulfamylirten Körper nicht mehr erhalten wurden, wenn bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt wurde, so bestand das entweichende Gas jedenfalls aus Zersetzungsprodukten der genannten Körper. Ein Freiwerden von Salzsäure wurde ausser bei der Bildung von Uramidocarbonylsulfamyl nur bei der Einwirkung des Chlorids auf Diphenylsulfoharnstoff bemerkt, und zwar ist diese Erscheinung sehr wahrscheinlich durch die leichte Zersetzlichkeit des primär entstandenen salzsauren Diphenylsulfoharnstoffs bedingt.

Die mitgetheilten Umstände berechtigen daher zu folgender Auffassung: Zwei Moleküle der untersuchten stickstoffhaltigen Körper treten in Wechselwirkung mit einem Molekül Chlorcarbonylsulfamyl; neben den carbsulfamylirten Körpern wird eine salzsaure Verbindung gebildet. Die Constitution der ursprünglichen Körper wird nicht geändert, sondern es tritt nur Carbonylsulfamyl an Stelle eines Wasserstoffatoms, während Salzsäure abgespalten wird.

Die Sonderstellung, welche, wie W. Will¹⁾ in seiner Abhandlung über die „Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1485.

Alkylhalogenen auf substituirte Sulfoharnstoffe“ berichtet, die letzteren bez. ihrer Einwirkung auf Phosgen resp. Alkylhalogene einnehmen, konnte bei meinen Versuchen nicht bemerkt werden; die geschwefelten Harnstoffe verhielten sich dem Chlorcarbonylsulfamyl gegenüber ganz wie die entsprechenden ungeschwefelten Verbindungen.

II. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff;

von

Max Seidel.

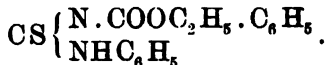
Chlorkohlensäureäther wirkt auf die Harnstoffe in der Weise ein, dass ein Amidwasserstoffatom derselben durch „Carboxäthyl“ substituiert wird, und die Aether der sogenannten Allophansäure entstehen. Um zu prüfen, ob die Abkömmlinge des Sulfoharnstoffs durch obiges Agens in analoger Weise verändert werden, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. E. v. Meyer die in Folgendem mitgetheilten Versuche angestellt.

Da für manche Abkömmlinge des Sulfoharnstoffs eine andere Constitution angenommen wird, als die diesem selbst, sowie dem Harnstoff zugeschriebene, so schien es von Interesse, auch diese Frage in Bezug auf die Carboxäthyl-derivate der Sulfoharnstoffe in's Auge zu fassen.

Das Produkt der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Sulfoharnstoff selbst ist eine äusserst leicht zersetzliche ölige Verbindung, weshalb ich davon abstand, dieselbe näher zu studiren. In der Erwartung, dass die Derivate des Sulfoharnstoffs beständigere Verbindungen liefern werden, richtete sich die Untersuchung auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff.

I. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Diphenylsulfoharnstoff.

Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff, geschwefelter
Diphenylallophansäureäther,



Sorgfältig getrockneter Diphenylsulfoharnstoff wurde bei Wasserbadtemperatur mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther erwärmt. Die Krystallmasse löste sich nach kurzer Zeit unter Entwicklung reichlicher Mengen Salzsäuregas. Gleichzeitig traten Kohlensäure und Chloräthyl auf, welche beiden Gase als Zersetzungsprodukte des im Ueberschuss vorhandenen Chlorkohlensäureäthers zu betrachten sind. Nach beendeter Gasentwicklung und Verjagen des noch unzersetzt gebliebenen Chlorkohlensäureäthers wurde die gelbe zähe Masse in heissem absolutem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sich alsbald harte, gut ausgebildete Prismen von gelber Farbe ausschieden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren und Behandeln mit Knochenkohle wurde die Verbindung in rein weissen Krystallen erhalten, welche bei 95° schmolzen.

Angewandt wurden 40 Grm. Diphenylsulfoharnstoff und 25 Grm. Chlorkohlensäureäther. Die Ausbeute an reinem Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff betrug 13 Grm., also ca. 25% der berechneten Menge.

Analyse dieser Verbindung:

I. 0,3780 Grm. der bei 50° getrockneten Verbindung gaben 0,8955 Grm. CO₂ = 0,2442 Grm. C = 64,81% C und 0,1906 Grm. H₂O = 0,0212 Grm. H, entsprechend 5,61% H.

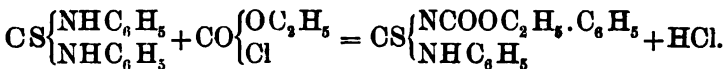
II. 0,3095 Grm. derselben gaben bei 745 Mm. Druck und 14° 25,0 Ccm. N = 0,028825 Grm. N, entsprechend 9,31% N.

III. 0,8268 Grm. derselben gaben, mit Soda und chloresurem Kali geglüht, 0,2475 Grm. BaSO₄ = 0,0389 Grm. S = 10,39% S.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
CS { NCOOC ₂ H ₅ . C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₅				
C ₁₆ = 192	64,00 % C	64,31	—	—
H ₁₆ = 16	5,33 „ H	5,61	—	—
N ₂ = 28	9,33 „ N	—	9,31	—
S ₁ = 32	10,67 „ S	—	—	10,39
O ₂ = 32	10,67 „ O	—	—	—
300	100,00			

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und vor-
gelegtem chromsaurem Blei ausgeführt.

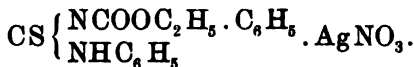
Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, ist die erhaltene
Verbindung als Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff oder ge-
schwefelter Diphenylallophansäureäther zu betrachten. Die
Reaction erfolgt demnach im Sinne der Gleichung:



Der Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff ist unlöslich in
Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol,
Chloroform und Eisessig.

Chemisches Verhalten des Carboxäthyl-diphenylsulfo- harnstoffs.

Die alkoholische Lösung des Carboxäthyl-diphenylsulfo-
harnstoffs giebt mit verschiedenen Metallsalzen Fällungen,
so mit Platinchlorid einen gelben, mit Silbernitrat aber einen
weissen flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung:



Die mit dieser Verbindung angestellten Silberbestim-
mungen ergaben stets einen zu hohen Silbergehalt, was
seinen Grund darin hatte, dass bei der Fällung ein Theil
der Verbindung entschweifelt wurde, und dem Niederschlage
somit Spuren von Schwefelsilber beigemischt waren. Mög-
lichst vermieden kann die Bildung von Schwefelsilber werden,
wenn man stark verdünnte, kalte Lösungen sowohl von der
Carboxäthylverbindung, als auch von Silbernitrat anwendet

264 Seidel: Einwirkung von Chlorkohlensäureäther

und Carboxäthyl-diphenylsulfonharnstoff im Ueberschuss behält. Der Niederschlag wird zur Entfernung der überschüssigen Carboxäthylverbindung mit Alkohol gewaschen.

Dass es nicht vollständig gelang, die Bildung von Schwefelsilber zu verhindern, geht aus dem zu hohen Gehalte an Silber und dem zu niedrigen Stickstoffgehalte, den die beifolgenden Analysen ergaben, hervor.

Analyse der Silberverbindung:

I. 0,2585 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben bei 17° und 747 Mm. Bar. 18,8 Ccm. N = 0,021439 Grm. N, entsprechend 8,29 % N.

II. 0,3417 Grm. derselben Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Porzellantiegel 0,0831 Grm. Ag = 24,3 % Ag. Nach dem Glühen im Wasserstoffstrome hinterliessen sie 0,0808 Grm. Ag, entsprechend 23,64 % Ag.

III. 0,3574 Grm. derselben hinterliessen, auf dieselbe Weise behandelt, 0,0841 Grm. Ag, entsprechend 23,53 % Ag.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
CS $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{NCOOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right. \cdot \text{AgNO}_3$				
C ₁₆ = 192	40,83 % C	—	—	—
H ₁₆ = 16	3,40 „ H	—	—	—
N ₃ = 42	8,94 „ N	8,29	—	—
S ₁ = 32	6,80 „ S	—	—	—
Ag ₁ = 108	22,98 „ Ag	—	23,64	23,53
O ₆ = 80	17,03 „ O	—	—	—
	470			
	100,00			

Dieser Versuch zeigt, dass das letzte, typische Wasserstoffatom des Carboxäthyl-diphenylsulfonharnstoffs nicht durch Metalle vertretbar ist.

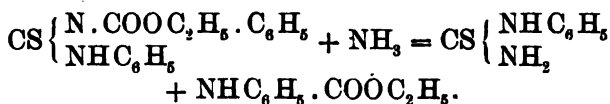
Kali oder Natronlauge wirken derart auf Carboxäthyl-diphenylsulfonharnstoff ein, dass unter Abspaltung von „Carboxäthyl“ Diphenylsulfonharnstoff regeneriert wird.

Verhalten des Carboxäthyl-diphenylsulfonharnstoffs gegen Ammoniak und Anilin.

Erhitzt man Carboxäthyl-diphenylsulfonharnstoff mit wässrigem Ammoniak längere Zeit im Rohr auf 100°, so erhält man nicht, analog dem Verhalten des Allophansäureäthers

gegen Ammoniak, ein geschwefeltes Diphenylbiuret, sondern das Ammoniak führt eine tiefer gehende Zersetzung herbei, indem „Carboxäthyl“ mit „Phenyl“ austritt und Phenylthioharnstoff resultirt.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ver-sinnlichen:



Dass die erhaltene Verbindung in der That Phenylsulfoharnstoff war, zeigte zunächst der Schmelzpunkt des Körpers, der bei 154° lag, ferner aber die beifolgende Analyse desselben.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,3458 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,7062 Grm. CO₂ = 0,1926 Grm. C = 55,69 % C und 0,1730 Grm. H₂O = 0,0192 Grm. H = 5,55 % H.

II. 0,2288 Grm. derselben gaben 0,4664 Grm. CO₂ = 0,1272 Grm. C = 55,59 % C und 0,1209 Grm. H₂O = 0,0134 Grm. H = 5,85 % H.

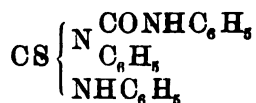
III. 0,1419 Grm. derselben Substanz gaben bei 19° und 762 Mm. Druck 22,2 Ccm. N = 0,0255899 Grm. N, entsprechend 18,03 % N.

IV. 0,1321 Grm. derselben gaben bei 20° und 762 Mm. Bar. 20,8 Ccm. N = 0,02386 Grm. N = 18,06 % N.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.			
CS { NHC ₆ H ₅ NH ₂		I.	II.	III.	IV.
		C ₇ = 84	55,26 % C	55,69	55,59
H ₈ = 8	5,26 „ H	5,55	5,85	—	—
N ₂ = 28	18,42 „ N	—	—	18,03	18,06
S ₁ = 32	21,06 „ S	—	—	—	—
	152	100,00			

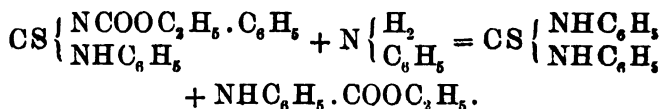
Die Gegenwart von Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Da Ammoniak eine zu tief gehende Zersetzung der Carboxäthylverbindung bewirkte, so wurde versucht, ob Anilin substituierend auf dieselbe einwirkt und, wie anzunehmen war, ein Triphenylbiuret von der Zusammensetzung:



bildet.

Auch dieser Versuch ergab nicht das erwartete Resultat denn bei 100° im geschlossenen Rohre wirkt alkoholisches Anilin auf Carboxäthyl-diphenylsulfharnstoff nicht ein, bei 150° aber wird Diphenylsulfharnstoff regenerirt nach der Gleichung:



Wie aus diesen Versuchen ersichtlich ist, besitzt der Carboxäthyl-diphenylsulfharnstoff die Eigenschaft des Allophansäureäthers, mit Ammoniak oder Anilin Biuret zu bilden, nicht.

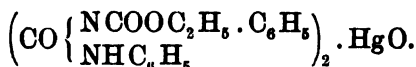
Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Quecksilberoxyd auf Carboxäthyl-diphenylsulfharnstoff.

In der Voraussetzung, dass sich das Schwefelatom des Carboxäthyl-diphenylsulfharnstoffs leicht durch „Imid“ substituiren lassen werde und die Verbindung auf diese Weise in Carboxäthyl-diphenylguanidin übergeführt werden könne, ist folgender Versuch angestellt worden.

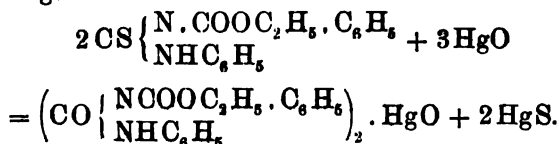
Die alkoholische Lösung von Carboxäthyl-diphenylsulfharnstoff wurde mit stark alkoholischem Ammoniak und einem Ueberschusse von gefällttem Quecksilberoxyd bei Wasserbadtemperatur so lange digerirt, bis der Verbindung der Schwefel vollständig entzogen war. Aus der vom Schwefel-quecksilber abfiltrirten, mit Knochenkohle entfärbten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten sehr feine, gestreifte Prismen ab, welche zu Warzen aneinander gelagert waren und bei 129° schmolzen.

Angewandt wurden 12 Grm. Carboxäthyl-diphenylsulfharnstoff und 15 Grm. Quecksilberoxyd; die Ausbeute an der reinen Verbindung betrug ca. 7 Grm.

Wie die Analyse der erhaltenen Verbindung ergab, hatte sich jedoch nicht das vermuthete Carboxäthylidiphenylguanidin gebildet, sondern die Quecksilberoxydverbindung eines Carboxäthylidiphenylharnstoffs von der Zusammensetzung:



Das Schwefelatom des Carboxäthylidiphenylsulfoharnstoffs ist also durch den Sauerstoff des Quecksilberoxyds substituirt worden, und zu zwei Molekülen des entstandenen Carboxäthylidiphenylharnstoffs hat sich ein Molekül Quecksilberoxyd addirt. Die Reaction erfolgt demnach im Sinne der Gleichung:



Analyse der Quecksilberoxydverbindung des Carboxäthylidiphenylharnstoffs:

I. 0,2091 Grm. der bei 80° getrockneten Verbindung gaben 0,8748 Grm. CO₂ = 0,1022 Grm. C, entsprechend 48,87 % C.

II. 0,2262 Grm. derselben gaben 0,4042 Grm. CO₂ = 0,1108 Grm. C = 48,76 % C.

Der Wasserstoffgehalt konnte nie genügend genau ermittelt werden, da stets Quecksilber in das Chlorcalciumrohr trat.

III. 0,2791 Grm. derselben Substanz gaben bei 19° und 760 Mm. Druck 17,4 Ccm. N = 0,02000304 Grm. N = 7,17 % N.

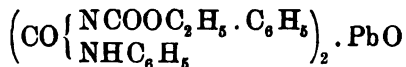
Quecksilber wurde qualitativ nachgewiesen.

Berechnet		Gefunden.		
nach obiger Formel.		I.	II.	III.
C ₃₂ = 384	48,98 % C	48,87	48,76	—
H ₃₂ = 32	4,08 „ H	—	—	—
N ₄ = 56	7,14 „ N	—	—	7,17
Hg ₁ = 200	25,51 „ Hg	—	—	—
O ₇ = 112	14,29 „ O	—	—	—
784 100,00				

Behandelt man Carboxäthylidiphenylsulfoharnstoff auf analoge Weise mit Bleioxyd, so erhält man eine in feinen

268 Seidel: Einwirkung von Chlorkohlensäureäther

Prismen krystallisirende Verbindung, welcher vermuthlich die Zusammensetzung:



zukommt.

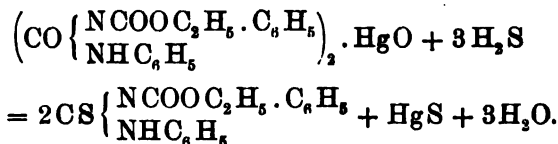
Bleisuperoxyd aber regenerirt Diphenylsulfoharnstoff, indem „Carboxäthyl“ wahrscheinlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird.

Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf obige Quecksilberoxydverbindung.

Da das Quecksilberoxyd sich mit dem Carboxäthyl-diphenylharnstoff verbunden hatte, so war anzunehmen, dass man es leicht durch Schwefelwasserstoff aus der Verbindung werde ausscheiden können. Man würde dann einen schwefel-freien Carboxäthyl-diphenylharnstoff erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde in eine stark verdünnte, absolut alkoholische Lösung der betreffenden Quecksilberverbindung Schwefelwasserstoff geleitet. Die Abscheidung von Schwefelquecksilber begann augenblicklich. Nachdem alles Quecksilber gefällt war, wurde vom Schwefelquecksilber abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich feine Prismen aus, welche den Habitus der Krystalle des Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoffs zeigten und deren Schmelzpunkt bei 95° lag, also genau mit dem der genannten Verbindung übereinstimmte. Wie die unten angeführten Analysen der Verbindung zeigen, hatte sich in der That Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff zurückgebildet.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ver-sinnlichen:



Diese Reaction ist um so bemerkenswerther, als es nicht allein gelungen ist, den Schwefel des Carboxäthyl-diphenyl-

sulfoharnstoffs durch Sauerstoff zu substituieren, sondern auch umgekehrt, den Sauerstoff des Carboxäthyl-diphenylharnstoffs durch Schwefel zu ersetzen.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,2851 Grm. der bei 50° getrockneten Verbindung gaben bei 18° und 747 Mm. Druck 23,6 Ccm. N = 0,0267886 Grm. N, entspr. 9,39 % N.

II. 0,2742 Grm. derselben gaben 0,6464 Grm. CO₂ = 0,1763 Grm. C = 64,29 % C.

III. 0,2579 Grm. derselben gaben 0,6065 Grm. CO₂ = 0,1654 Grm. C = 64,12 % C und 0,1845 Grm. H₂O = 0,01494 Grm. H = 5,79 % H.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
CS ₃ { NCOOC ₂ H ₅ · C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₅				
C ₁₆ = 192	64,00 % C	—	64,29	64,12
H ₁₆ = 16	5,33 „ H	—	—	5,79
N ₂ = 28	9,33 „ N	9,39	—	—
S ₁ = 32	10,67 „ S	—	—	—
O ₂ = 32	10,67 „ O	—	—	—
300	100,00			

Die Gegenwart von Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

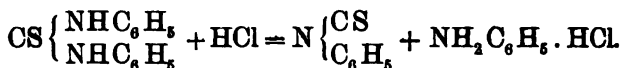
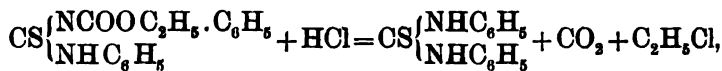
Einwirkung von Salzsäuregas auf Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff.

Ueber fein gepulverten Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff, welcher sich in einer Retorte befand, die mit aufsteigendem Kühler verbunden war, wurde ein Strom trocknen Salzsäuregases geleitet. In der Kälte fand keine Reaction statt, steigert man aber die Temperatur bis zum Schmelzen der Verbindung, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure und Chloräthyl. Erwärmt man noch höher, so treten in der Retorte starke weisse Nebel auf, welche sich im Halse derselben verdichten und als salzsaures Anilin erkannt wurden, während sich in der Retorte selbst Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenfö vorfinden.

Die Reaction erfolgt demnach in der Weise, dass zunächst aus dem Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff unter Abspaltung von „Carboxäthyl“ resp. dessen Zersetzungsprodukten

Diphenylsulfoharnstoff regenerirt wird. Dieser aber zerlegt sich bei höherer Temperatur in Anilin und Phenylsenföl.

Die folgenden Gleichungen mögen den Vorgang verständlichen:



Erwärmt man Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff mit Schwefelsäure, so erleidet er eine analoge Zersetzung; auch hier wurde das entsprechende Anilinsalz, sowie das Vorhandensein von Phenylsenföl nachgewiesen.

Nun blieb noch die Frage zu lösen übrig, ob sich das letzte, noch unsubstituirte Wasserstoffatom des Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoffs durch irgend welche Atomgruppe vertreten lässt. Am geeignetsten hierzu schien das stark negative Acetyl des Acetylchlorids zu sein.

Alle Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, ergaben jedoch keine Resultate, so dass man annehmen muss, dass das letzte Wasserstoffatom des Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoffs überhaupt nicht direct vertretbar ist.

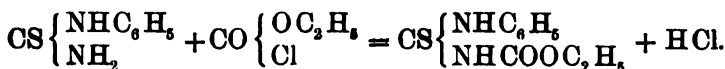
II. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Phenylsulfoharnstoff.

Carboxäthylphenylsulfoharnstoff: $\text{CS} \begin{Bmatrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHCOC}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$

Chlorkohlensäureäther wirkt auf Phenylsulfoharnstoff genau in derselben Weise und unter denselben Bedingungen ein, wie auf Diphenylsulfoharnstoff. Bei der Reaction, welche im Wasserbade vor sich geht, treten auch hier reichliche Mengen von Salzsäuregas auf, sowie Kohlensäure und Chloräthyl: die Zersetzungsprodukte des überschüssigen Chlorkohlensäureäthers. Das Endprodukt der Reaction, der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff, ist eine gelbe ölige Masse, welche nach langem Stehen unter dem Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Obgleich ich einen Theil dieses Oels sechs Monate lang stehen liess, war es doch nur theilweise

erstarret, und diese Krystalle konnten nicht zur Analyse verwandt werden, da es nicht gelang, sie von dem anhaftenden Oele zu befreien. Ich versuchte durch Waschen mit warmem absolutem Alkohol und Benzol die ölige Masse zu entfernen, doch auch dies gelang nicht, da sich der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff schon bei gelinder Wärme und Gegenwart dieser Lösungsmittel derart zerlegt, dass Phenylsulfoharnstoff regenerirt wird.

Die Bildung des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



Analyse dieser Verbindung:

I. 0,8676 Grm. des Oels gaben 0,7134 Grm. CO_2 = 0,1945 Grm. C = 52,91 % C und 0,2071 Grm. H_2O = 0,02301 Grm. H = 6,25 % H.

II. 0,2088 Grm. desselben gaben bei 16° und 757 Mm. Bar. 23,4 Ccm. N, entsprechend 13,0 % N

Formel:		Berechnet.	Gefunden.	
CS	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHCOOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$		I.	II.
C_{10}	= 120	53,57 % C	52,91	—
H_{12}	= 12	5,35 „ H	6,25	—
N_2	= 28	12,50 „ N	—	13,0
S_1	= 32	14,29 „ S	—	—
O_2	= 32	14,29 „ O	—	—
224		100,00		

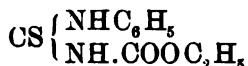
Der Gehalt der Verbindung an Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Die Verbrennungen wurden unter Benutzung eines Schiffchens ausgeführt. Die nicht völlig genauen Resultate rühren daher, weil es, wie oben angegeben wurde, nicht gelang, die Verbindung genügend zu reinigen.

Die Frage drängt sich auf, welches Wasserstoffatom des Phenylsulfoharnstoffs bei der Entstehung obiger Verbindung durch „Carboxäthyl“ substituirt ist.

Durch Reactionen die Constitution des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs zu bestimmen, scheidert an der Unbeständigkeit dieser Verbindung.

Bei Gelegenheit der Darstellung von Acetylphenylsulfoharnstoff und Benzoyläthylsulfoharnstoff hat Miquel¹⁾ nachgewiesen, dass die negativen Säureradiale die Wasserstoffatome des noch nicht durch Alkyle substituirten Amids der Harnstoffe ersetzen. Hieraus glaube ich schliessen zu dürfen, dass auch das negative „Carboxäthyl“ ein Wasserstoffatom des Amids im Phenylsulfoharnstoff substituiert, und dass dem Carboxäthylphenylsulfoharnstoff die durch die Formel:



ausgedrückte Zusammensetzung zukommt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Carboxäthylphenylsulfoharnstoff.

Carboxäthylphenylsulfoharnstoff wurde mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückflusskühler bei einer Temperatur von 50°—60° erwärmt. Die Carboxäthylverbindung löste sich nach kurzer Zeit vollkommen unter Entwicklung von Kohlensäure und Chloräthyl. Nach dem Erkalten schied sich aus der Lösung eine rothgelb gefärbte Krystallmasse aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle rein weiss erhalten wurde.

Die erhaltene Verbindung krystallisirt in schönen irisirenden Blättchen von 169°—170° Schmelztemperatur. Der ganze Habitus der Krystalle, ihr Schmelzpunkt, vor Allem eine Stickstoffbestimmung der Verbindung liessen keinen Zweifel an der Identität der erhaltenen Verbindung mit dem Acetylphenylsulfoharnstoff zu.

Stickstoffbestimmung der Verbindung:

0,3479 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben bei 16° und 741 Mm. Druck 45,0 Ccm. N = 0,0511385 Grm. N, entsprechend 14,69 % N.

Berechnet für CS $\begin{cases} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_2\text{H}_5\text{O} \end{cases}$, ergiebt 14,43 % N.

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 11, 317 u. 320.

Wie dieser Versuch zeigt, ist das negative Carboxäthyl durch Acetyl verdrängt worden.

Wollte man annehmen, dass sich zunächst ein Acetylcarboxäthylphenylsulfoharnstoff gebildet habe, dass aber durch die hierbei frei werdende Salzsäure das Carboxäthyl abgeschieden worden sei, so würde wahrscheinlich eine dem Miquel'schen Acetylphenylsulfoharnstoff isomere Verbindung entstanden sein, was jedoch nicht der Fall ist.

Um zu prüfen, ob sich die ungeschwefelten Allophan-säureäther in gleicher Weise gegen Acetylchlorid verhalten, wie der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff, wurde der folgende Versuch angestellt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Allophansäure-äther.



Bei Wasserbadtemperatur am Rückflusskühler wirkt Acetylchlorid auf Allophansäureäther nicht ein, erwärmt man ihn aber einige Stunden lang mit dem Chlorid im geschlossenen Rohre auf 80° bis 100°, so erfolgt die Reaction. Beim Oeffnen des Rohres entweichen reichliche Mengen Salzsäuregas. Der krystallinisch erstarrte Rohrinhalt wurde auf ein Filter gebracht und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, um ihn von dem überschüssigen Acetylchlorid zu befreien. Nach einmaligem Umkrystallisiren war die Verbindung vollkommen rein und stellte weisse, stark verfilzte, seideglänzende Nadeln dar, welche bei 107° schmolzen.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

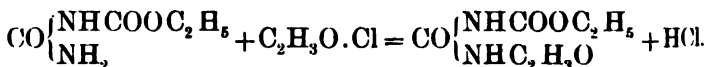
I. 0,1305 Grm. der bei 70° getrockneten Verbindung gaben 0,1976 Grm. CO₂ = 0,05390 Grm. C = 41,30 % C und 0,0722 Grm. H₂O = 0,008025 Grm. H = 6,15 % H.

II. 0,1276 Grm. derselben gaben bei 20° und 760 Mm. Bar. 18,2 Ccm. Stickstoff = 0,02082262 Grm. N, entsprechend 16,3 % N.

III. 0,2857 Grm. derselben gaben 0,4315 Grm. CO₂ = 0,1177 Grm. C = 41,19 % C und 0,1558 Grm. H₂O = 0,01731 Grm. H = 6,06 % H.

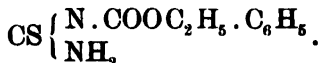
Formel:	Berechnet.	Gefunden.		
CO $\left\{ \begin{array}{l} \text{NHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right.$		I.	II.	III.
C ₆ = 72	41,38 % C	41,30	—	41,19
H ₁₀ = 10	5,75 „ H	6,15	—	6,06
N ₂ = 28	16,09 „ N	—	16,3	—
O ₄ = 64	36,78 „ O	—	—	—
	174			
	100,00			

Wie diese Werthe zeigen, ist die Verbindung als Acetylalophansäureäther anzusprechen. Bei dem Allophansäureäther findet demnach eine Verdrängung des Carboxäthyls durch Acetyl nicht statt. Der Acetylalophansäureäther ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol und Aether; seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:



Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Acetylphenylsulfoharnstoff.

Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoff:



Ausser dem Carboxäthylphenylsulfoharnstoff (s. oben) ist noch eine zweite, diesem isomere Carboxäthylverbindung des Phenylsulfoharnstoffs möglich, welche durch Substitution des im Anilid enthaltenen Wasserstoffatoms entstehen kann.

Auf directem Wege diesen Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoff zu erhalten, ist nicht möglich, da sich auf diese Weise nur die oben beschriebene Verbindung bildet. Merkwürdigerweise gelangte ich zum Ziele dadurch, dass ich Chlorkohlensäureäther auf Acetylphenylsulfoharnstoff einwirken liess. Sorgfältig getrockneter Acetylphenylsulfoharnstoff wurde mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Nach kurzer Zeit begann sich der Acetylphenylsulfoharnstoff zu einer rothbraun gefärbten Flüssigkeit zu lösen, wobei ein intensiver Geruch nach Acetylchlorid auftrat. Nachdem sich die Krystallmasse vollständig gelöst hatte, wurde der über-

schüssige Chlorkohlensäureäther abdestillirt. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer gelb gefärbten, aus monoklinen Tafeln bestehenden Krystallmasse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle wurde die Verbindung rein weiss erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 127°.

Angewandt wurden 10 Grm. Acetylphenylsulfoharnstoff und 11 Grm. Chlorkohlensäureäther; die Ausbeute an der Verbindung betrug circa 8 Grm.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,3760 Grm. der bei 80° getrockneten Verbindung gaben 0,7418 Grm. CO₂ = 0,2023 Grm. C = 53,80 % C und 0,1847 Grm. H₂O = 0,02052 Grm. H = 5,46 % H.

II. 0,1101 Grm. derselben gaben bei 17° und 755 Mm. Druck 12,2 Ccm. N = 0,01406 Grm. N = 12,77 % N.

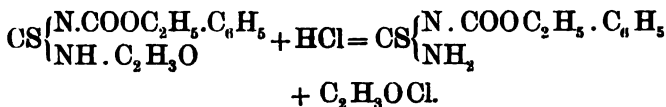
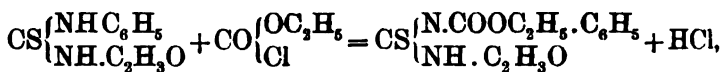
III. 0,4221 Grm. derselben lieferten bei 22° und 762 Mm. Bar. 46,8 Ccm. N = 0,05316812 Grm. N, entsprechend 12,59 % N.

Der Gehalt der Verbindung an Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
CS ₂ {NCOOC ₂ H ₅ .C ₆ H ₅ NH ₂				
C ₁₀ = 120	53,57 % C	53,80	—	—
H ₁₂ = 12	5,35 „ H	5,46	—	—
N ₂ = 28	12,50 „ N	—	12,77	12,59
S ₁ = 32	14,29 „ S	—	—	—
O ₂ = 32	14,29 „ O	—	—	—
224	100,00			

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, ist die Verbindung ein Carboxäthylphenylsulfoharnstoff, welchen ich von der oben beschriebenen Verbindung durch die Bezeichnung Iso- unterscheiden will.

Die Entstehung des Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs lässt sich so erklären, dass sich zunächst Carboxäthylacetylphenylsulfoharnstoff gebildet hat, dass aber durch die hierbei frei werdende Salzsäure das Acetyl aus der Verbindung ausgeschieden wird und Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoff resultirt. Der Vorgang kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



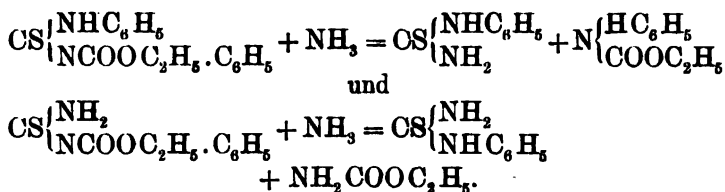
Um das sich bildende Acetylchlorid nachzuweisen, wurde der Versuch ein zweites Mal in einer Retorte, welche mit absteigendem Kühler verbunden war, ausgeführt. Es gelang in der That, Acetylchlorid in den zwischen 50° und 60° übergehenden Antheilen nachzuweisen.

Die Verschiedenheit des Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs von der gleich zusammengesetzten Verbindung tritt schon im äusseren Habitus beider Körper deutlich hervor.

Während ferner der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff mit Leichtigkeit das Carboxäthyl abspaltet, gelingt dies bei der Iso-Verbindung erst durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 80° bis 100°. Es erfolgt hierbei jedoch nicht die Bildung von Sulfoharnstoff, wie man aus der Art der Einwirkung von Ammoniak auf Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff schliessen könnte, sondern Phenylsulfoharnstoff wird regenerirt.

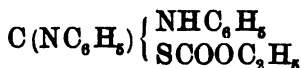
Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die geschwefelten Carboxäthylharnstoffe sich in ihrem chemischen Verhalten von den analog zusammengesetzten Abkömmlingen des Allophansäureäthers unverkennbar unterscheiden.

Während die letzteren durch Behandeln mit Ammoniak und Aminen mit Leichtigkeit in Abkömmlinge des Biurets übergeführt werden können, gelingt dies bei den Carboxäthylsulfoharnstoffen nicht, da Ammoniak aus diesen Verbindungen das Carboxäthyl abspaltet. Dieser Vorgang lässt sich für die oben beschriebenen Carboxäthyl-derivate des Diphenyl- und Phenylsulfoharnstoffs durch folgende Gleichungen versinnlichen:

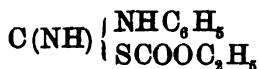


Wie aus der Art der Einwirkung von Ammoniak, sowie von Anilin auf diese beiden Carboxäthylverbindungen hervorgeht, steht das Schwefelatom in fester Verbindung mit dem Kohlenstoffatom des Harnstoffs.

Nach den Versuchen von Will¹⁾ über die Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylsulfoharnstoff könnte man vermuthen, die in Rede stehenden Carboxäthylverbindungen seien dem Methylderivat des Diphenylsulfoharnstoffs, resp. den Sulhydantoinen analog constituirt, derart, dass die Zusammensetzung dieser Körper durch die Formeln:



und



ausgedrückt werde. Dieser Annahme widerspricht das Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak, Anilin, sowie das des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs gegen Salzsäure auf das Schärfste.

Von Interesse ist die Beobachtung, dass das Carboxäthyl des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs durch „Acetyl“ verdrängt wird, dass aber auch umgekehrt Carboxäthyl die Eliminirung von Acetyl des Acetylphenylsulfoharnstoffs bewirkt. Solche Fälle der Verdrängung eines Atomcomplexes durch einen anderen und der Umkehrung dieses Vorganges sind im Bereich der organischen Chemie bislang meines Wissens nur selten beobachtet worden, sie dürften aber geeignet sein, die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr als bisher zu fesseln.

Leipzig, im Juni 1885.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1489.

III. Zur Kenntniss des isocyansauren Phenyls;

von

Franz Gumpert.

Seit den wichtigen Untersuchungen A. W. Hofmann's¹⁾ über das isocyansaure Phenyl (in den Jahren 1850 und 1870) finden sich in der Literatur nur sehr spärliche Notizen über diesen so reactionsfähigen Körper. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, dass das Isophenylcyanat bisher sehr schwierig darzustellen war. Bei Destillation von 100 Grm. Phenylurethan mit Phosphorsäureanhydrid erhielt ich zwar über 20 Grm. eines bei 160°—170° siedenden Produktes, doch zeigt dieses, selbst nach mehrfachem Destilliren, die unliebsame Eigenthümlichkeit, in grossen Mengen Krystalle abzusetzen, welche bei den geringen, zur Verwendung kommenden Quantitäten die Reaction verdunkeln und die erhaltenen Produkte stark verunreinigen. Mit Freuden war deshalb die ausgiebige und einfache Methode zur Darstellung des isocyansauren Phenyls von Hentschel²⁾ zu begrüssen. Das nach genannter Methode durch Einleiten von Phosgen gas in geschmolzenes salzsaures Anilin in der Fabrik von Hofmann und Schoetensack dargestellte Isocyanat ist von grosser Reinheit und setzt selbst nach monatelangem Stehen keine Krystalle ab, ein Vortheil, der die Untersuchungen des isocyansauren Phenyls wesentlich erleichtert.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. E. von Meyer habe ich die Reactionsfähigkeit des Isocyanats auf die Repräsentanten verschiedener Körperklassen untersucht und will ich in Folgendem ausführlich darüber berichten, nachdem ich schon früher eine kurze Notiz in diesem Journal, Band 31, Seite 119 mitgetheilt habe. Erst in allerneuester Zeit sind während meiner Untersuchungen einige Arbeiten über das isocyansaure Phenyl erschienen.³⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 3 und Ber. Berl. chem. Ges. 3, 655.

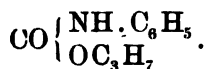
²⁾ Das. 17, 1284.

³⁾ B. Kühn, Einwirkung auf Amidosiuren (Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2880), R. Leuckart, Reactionen des Phenylcyanats bei Gegenwart

Einwirkung des isocyansauren Phenyls auf secundäre Alkohole.

Auf primäre Alkohole, wie Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, wirkt das isocyansaure Phenyl in der Weise ein, dass sich gleiche Moleküle beider direct zu Urethanen (Carbanilidsäureäthern) vereinigen. Von einigem Interesse war es, zu untersuchen, ob bei anderen Alkoholen eine Reaction in gleichem Sinne stattfinden würde.

Als Vertreter der secundären Alkohole wurde Isopropylalkohol gewählt. Zu einigen Grammen isocyansauren Phenyls wurde gut getrockneter Isopropylalkohol gesetzt, und zwar ein geringer Ueberschuss, damit alles cyansaure Phenyl zur Wirkung gelange. Schon in der Kälte trat eine heftige Reaction unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein. Der Geruch nach isocyansaurem Phenyl war vollständig verschwunden, und nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher aus Benzol, noch besser aus 50proc. Alkohol umkrystallisirt wurde. Prachtvolle, weisse Nadeln schieden sich daraus ab, welche bei 90° ohne Zersetzung schmolzen. Die Analyse gab die Zusammensetzung des erwarteten Phenylcarbaminsäureisopropyläthers,



Analyse:

0,1409 Grm. Subst. gaben 0,3455 Grm. CO₂ und 0,954 Grm. H₂O.
 0,2664 „ „ „ bei 19° und 770 Mm. Bar. 18 Ccm.
 Stickstoff = 0,0209448 Grm. N.

Berechnet		Gefunden.	
für C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ .		I.	II.
C ₁₀	= 120 67,05	67,09	—
H ₁₃	= 13 7,27	7,58	—
N	= 14 7,80	—	7,86
O ₂	= 32 17,88	—	—
	179 100,00		

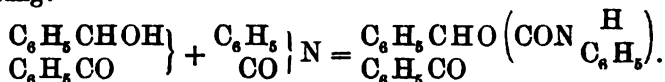
Urethane bilden sich demnach auch aus secundären Alkoholen und isocyansaurem Phenyl.

von Aluminiumchlorid (das. 18, 873), A. W. Hofmann, Umwandlung des Phenylecyanats in Phenylecyanurat (das. 18, 764).

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Benzoin.

Im Anschluss an den obigen Versuch wurde die Einwirkung des isocyansauren Phenyls auf das den secundären Alkoholen nahe stehende Benzoin untersucht.

Wird Benzoin mit überschüssigem isocyansaurem Phenyl auf dem Wasserbade erwärmt, so löst es sich vollkommen in diesem zu einer grünlichen Flüssigkeit auf, welche schon auf dem Wasserbade erstarrt. Aus Benzol krystallisirt diese Masse in farblosen Blättchen, welche bei 163° schmelzen. Gleiche Moleküle Benzoin und isocyansaures Phenyl haben sich in der Weise vereinigt, dass sich der Hydroxylwasserstoff des Benzoin's mit einem Molekül isocyansauren Phenyls zu dem Radical Carbanilid verbindet, und dieses Radical an Stelle dieses Wasserstoffatoms tritt, gemäss folgender Gleichung:



Man hat den erhaltenen Körper als Carbanilidobenzoin:



Analyse:

I. 0,2099 Grm. Subst. gaben 0,5768 Grm. CO₂ u. 0,1014 Grm. H₂O.

II. 0,1826 „ „ „ bei 13° und 751 Mm. Bar. 7 Ccm. N = 0,00782359 Grm. N.

Berechnet		Gefunden.	
für C ₂₁ H ₁₇ NO ₃ .		I.	II.
C ₂₁	= 252	76,03	—
H ₁₇	= 17	5,44	—
N	= 14	—	4,28
O ₃	= 48	—	—
	<hr/> 331		
	100,00		

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Phenole.

Der folgende Versuch zeigt, dass, analog dem Verhalten des isocyansauren Phenyls zu Alkoholen, auch Phenole mit demselben in Wechselwirkung treten.

Zu dem isocyansauren Phenyl wurde Phenol im Ueberschuss gesetzt. Schon in der Kälte trat eine Reaction ein, doch musste dieselbe auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Der ebenfalls entstehende Krystallbrei wurde aus Benzol umkrystallisirt, und die erhaltenen Nadeln bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 126°. Die Analyse gab die Zusammensetzung des Phenylcarbaminsäurephenyläthers: $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

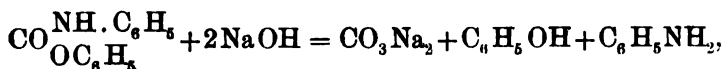
Analyse:

0,2438 Grm. Substanz gaben bei 10° und 764 Mm. Bar. 13,6 Cem. N = 0,01613 Grm. N.

Für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ berechnet.
N = 6,57 %

Gefunden.
6,61 %

Dass die so erhaltenen Körper wirklich Urethane sind, zeigt ihr Verhalten gegen Alkalien. Wurde der erhaltene Phenylcarbaminsäureäther mit verdünnter Natronlauge gekocht, so bildet sich kohlen-saures Natron, Anilin und Phenol nach folgender Gleichung:



welche Produkte bestimmt nachgewiesen wurden. Kocht man den Aether mit verdünntem wässrigem Ammoniak, so löst sich derselbe, und beim Erkalten krystallisirt Monophenylharnstoff mit dem Schmelzpunkt 147° in langen Prismen aus.

A. W. Hofmann macht darauf aufmerksam¹⁾, dass er den Aether durch Behandeln von Diphenylcyanat und Phenol erhielt, und dass er ihn darauf auch direct aus Phenylcyanat und Phenol darstellte.²⁾

Die Frage liegt nahe, ob Derivate des Phenols von stärker saurem Charakter mit dem isocyansauren Phenyl sich, wie das Phenol, verbinden, oder ob die Reactionsfähigkeit mit dem Eintritt elektronegativer Radicale abnimmt, eventuell ganz aufhört. Letzteres ist der Fall.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 17, 517.

²⁾ Das. 4, 429.

Orthonitrophenol gab mit isocyansaurem Phenyl auf dem Wasserbade gar keine Reaction, auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 150° — 170° trat, selbst nach stundenlangem Erwärmen, nur der geringste Theil der angewandten Substanzen in Reaction. In der erhaltenen dunklen Flüssigkeit befanden sich noch reichliche Mengen Isocyanat und Nitrophenol. Aus derselben liess sich schwierig eine geringe Menge eines bei 115° schmelzenden, aus Benzol in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers durch fractionirte Krystallisation ausscheiden. Aus 30 Grm. Nitrophenol wurden in drei Portionen zusammen 0,27 Grm. gewonnen. Die Analyse¹⁾ giebt nur annähernd die Zahlen für den erwarteten Phenylcarbaminsäurenitrophenyläther: $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{matrix}$. Grund hiervon ist, dass, um nicht noch weniger Substanz zu erhalten, von einer vollständigen Reindarstellung abgesehen wurde.

Treten noch mehr Nitryle in das Phenol ein, erhält dasselbe also noch saurere Eigenschaften, wie z. B. in der Pikrinsäure, so vermag das isocyansaure Phenyl nicht mehr darauf einzuwirken. Bei anhaltend hoher Temperatur und starkem Druck blieben Pikrinsäure und isocyansaures Phenyl vollständig unverändert.

Durch Erhitzen von Urothanen mit überschüssigem isocyansaurem Phenyl konnte in erstere kein weiteres Molekül Isocyanat eingeführt werden. Das schon begonnene Studium der Einwirkung auf andere Alkohole, wie Resorcin, Brenzkatechin etc. habe ich, in Folge einer Mittheilung A. W. Hofmann's²⁾, welcher dieses Gebiet für Herrn Henry Lloyd Snape reservirt, abgebrochen.

I. 0,1729 Grm. Substanz gaben 0,3779 Grm. CO_2 und 0,717 Grm. H_2O .

II. 0,0956 Grm. Subst. gaben bei 14° und 758 Mm. Bar. 8,2 Ccm. = 0,00986 Grm. N.

	C	H	N
Für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ berechnet:	60,46 %	3,51 %	10,85 %
„ „ gefunden:	59,69 „	4,55 „	10,31 „

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 18, 518.

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Isatin.

Das Verhalten und die Constitution des Isatins sind schon vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Man kann dasselbe als einen Alkohol (Azobenzoylcarbinol) ansehen. Diese Auffassung veranlasste mich, im Anschluss an die Untersuchungen über die Einwirkung des isocyansauren Phenyls auf Alkohole, das Verhalten des letzteren zu Isatin einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen.

Unter gewöhnlichem Druck gelang es nicht, eine Reaction zwischen beiden Körpern herbeizuführen. Wurde dagegen fein gepulvertes Isatin mit überschüssigem isocyansaurem Phenyl im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt, so trat bald die vollständige Umwandlung des Isatins ein. Je nachdem die Reaction gut verlaufen oder zu weit getrieben war, hatten sich mehr oder weniger gelbe, oft auch schwarz gefärbte Krystalle gebildet. Durch vielfache Versuche habe ich gefunden, dass die Ausbeute am besten wird, wenn man Isatin mit mehr als der berechneten Menge (gleichen Molekülen) isocyansauren Phenyls zusammenbringt, mit etwas Benzol verdünnt und nur 2—3 Stunden auf 130° erhitzt. Wenn die Reaction günstig verlaufen ist, so darf nach dem Erkalten beim Oeffnen des Rohres keine Entwicklung von Kohlensäure stattfinden, die ausgeschiedenen Krystalle sehen hellbraun bis gelb aus. Ist zu hoch oder zu lange erhitzt worden, hat man endlich nicht genügend isocyansaures Phenyl angewendet, so sind die Krystalle mit sehr viel braunem Harz verunreinigt, und beim Oeffnen der Röhre entweicht reichlich Kohlensäure. In letzterem Falle ist die Ausbeute an dem krystallinischen Produkt auf ein Minimum beschränkt, ein braunes, amorphes Pulver, welches zur Untersuchung nicht einlud, bildet dann den Hauptinhalt der Röhre. Schwierig lässt sich auch der entstandene Körper von etwa beigemengtem Isatin befreien. Zur Reinigung des Produktes wird der Röhreninhalt durch wiederholtes Waschen mit trockenem Benzol vom überschüssigen isocyansauren Phenyl und der Hauptmenge des Harzes befreit und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt in kleinen

kanariengelben Nadelchen, welche bei 180°—185° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse¹⁾ der bei 100° getrockneten Substanz:

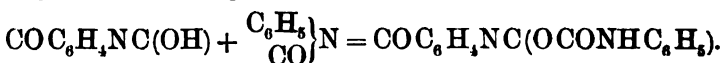
I.	0,2560 Grm. Subst.	gaben	0,6343 Grm. CO ₂	u.	0,0905 Grm. H ₂ O.
II.	0,2111	„	0,5118	„	0,0760
III.	0,2708	„	bei 11° und 759 Mm. Bar.	23,5 Ccm. N	= 0,027986 Grm. N.

Berechnet		Gefunden.		
für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₃ .		I.	II.	III.
C ₁₆	= 180	67,67	67,41	67,42
H ₁₀	= 10	3,76	3,88	4,00
N ₂	= 28	10,52	—	—
O ₃	= 48	18,05	—	—
	226	100,00		

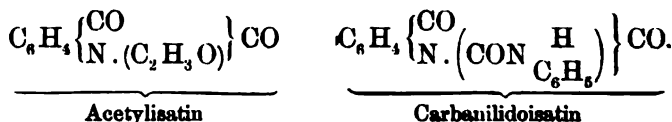
Nach diesem Befunde sind zur Bildung des Körpers gleiche Moleküle Isatin und isocyansaures Phenyl direct zusammengetreten nach der Gleichung:



Ueber die Constitution desselben giebt sein chemisches Verhalten einigen, wenn auch noch nicht völlig sicheren Aufschluss. Als eine zu den Carbinolen gehörige Verbindung kann sich Isatin mit isocyansaurem Phenyl im Sinne folgender Gleichung vereinigen:



Das Radical Carbanilid: CONHC₆H₅ hat hiernach das Hydroxylwasserstoffatom des Isatins ersetzt. Aehnlich, wie nun aus Isatin mittelst Essigsäureanhydrid das Acetylderivat des hypothetischen Pseudoisatins hervorgeht, so scheint bei obiger Reaction eine gleiche Umsetzung stattzufinden. Das Produkt derselben ist muthmaasslich das dem „Acetylisatin“ analoge Carbanilidoisatin:

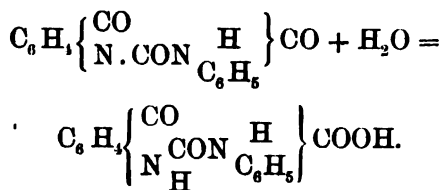


¹⁾ Bei sämtlichen Analysen blieb eine Spur unverbrannter Kohle im Verbrennungsrohre.

Dieser Auffassung gemäss will ich die in Frage stehende Verbindung Carbanilidoisatin nennen. Dasselbe zersetzt sich beim Schmelzen in Isatin und isocyansaures Phenyl, ähnlich wie sich Acetylisatin unter Bildung von Isatin zerlegt. Wird die Verbindung in viel Schwefelsäure gelöst und dann mit wenig Benzol versetzt, so färbt sich die ganze Flüssigkeit intensiv blau durch die Bildung von Indophenin. In Alkohol und Aether löst sich Carbanilidoisatin leicht, krystallisirt aber schwer und schlecht aus, am besten erhält man dasselbe aus Eisessig. Um einigen Aufschluss über die Constitution des Carbanilidoisatins zu erhalten, wurde die Einwirkung von Alkalien, Ammoniak und Aminen auf dasselbe untersucht.

1) Einwirkung von wässrigen Alkalien auf
Carbanilidoisatin.

Das gelbe Carbanilidoisatin löst sich in verdünnter Kali- oder Natronlauge bei gelindem Erwärmen auf; es bilden sich die in Wasser löslichen Alkalisalze einer neuen Säure. Um diese selbst zu erhalten, wurde die klare alkalische Flüssigkeit neutralisirt, am besten mit mässig verdünnter Salzsäure. Ein reichlicher weisser Krystallbrei scheidet sich ab, der mit Wasser, in welchem er wenig löslich ist, ausgewaschen wird. Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmilzt er zwischen 170° und 180° unter Zersetzung. Die Analysen I—IV gaben Zahlen, welche auf Carbanilidoisatinsäure stimmen, deren Entstehung durch folgende Gleichung erklärt werden kann:



Zwischen der Säure und dem Carbanilidoisatin bestehen dieselben Beziehungen, wie zwischen der Acetylisatinsäure und dem Acetylisatin.

Analyse:

I.	0,2171 Grm. Subst.	gaben	0,5086 Grm. CO ₂	und	0,0887 Grm. H ₂ O.
II.	0,2386	„	0,5594	„	0,1017
III.	0,1308	„	bei 15° und 760 Mm. Bar.	10,9 Ccm. N	= 0,01276717 Grm. N.
IV.	0,3421	„	bei 15° und 765 Mm. Bar.	29,2 Ccm. N	= 0,0344297 Grm. N.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₄ .		Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
C ₁₅	= 180	63,88	63,91	—	—
H ₁₃	= 12	4,22	4,78	—	—
N ₂	= 28	—	—	9,72	10,05
O ₄	= 64	—	—	—	—
	284				100,00

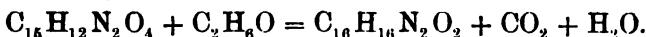
Die Carbanilidoisatinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, nur wenn sie sehr lange auf 110° erhitzt wird, zersetzt sie sich allmählich in Carbanilidoisatin und Wasser. Die anfangs weisse Masse färbt sich intensiv gelb. Nur schwierig löst sich dieselbe in Alkohol nach längerem Kochen damit. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich nach längerem Stehen Krystallnadelchen ab, welche schon bei 175° schmelzen. Da die Krystalle in Alkohol leichter löslich sind, als die Säure selbst, so war zu vermuthen, dass der Alkohol nicht nur als indifferentes Lösungsmittel gedient habe, sondern in Reaction getreten sei. In der That konnte bei allen weiteren Versuchen, besonders wenn die Säure im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt wurde, reichliche Entwicklung von Kohlensäure wahrgenommen werden.

Analyse der aus Alkohol krystallisirten Nadeln:

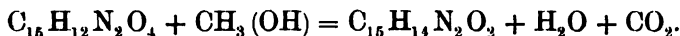
I.	0,1996 Grm. Subst.	gaben	0,5233 Grm. CO ₂	und	0,1166 Grm. H ₂ O.
II.	0,1562	„	0,4115	„	0,0869
III.	0,2240	„	bei 15° und 743 Mm. Bar.	20,5 Ccm. N	= 0,02346 Grm. N.
IV.	0,1798	„	bei 19° und 757 Mm. Bar.	17,3 Ccm. N	= 0,0197985 Grm. N.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$.		Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
$C_{16} = 129$	71,60	71,49	71,84	—	—
$H_{16} = 16$	6,00	6,46	6,17	—	—
$N_2 = 28$	10,45	—	—	10,47	10,45
$O_2 = 32$	11,95	—	—	—	—
268	100,00				

Carbanilidoisatinsäure hat also Kohlensäure und Wasser abgespalten und dafür die Elemente eines Moleküls Aethylalkohol aufgenommen:



Um noch schärfer nachzuweisen, dass Alkohol in Reaction getreten ist, wurde die Säure anstatt mit Aethyl- mit Methylalkohol behandelt. Ganz in derselben Weise vereinigen sich die Bestandtheile des Methylalkohols unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser mit Carbanilidoisatinsäure:



Analyse:

0,2261 Grm. Subst. gaben 0,5874 Grm. CO_2 und 0,1208 Grm. H_2O .

Für $C_{15}H_{14}N_2O_2$ berechnet.		Gefunden.
C_{15}	70,87	70,85
H_{14}	5,51	5,91

Die Reaction mit Methylalkohol tritt erst bei circa 100° ein, wird also im zugeschmolzenen Rohre vorgenommen. Erhitzt man nur zur Siedehitze des Methylalkohols, so löst sich die Säure nicht. Diese Methylverbindung schmilzt bei 197° . Wird dieselbe mit starker Salzsäure behandelt, so färbt sie sich sofort gelb. Im Rohre mit Salzsäure auf 100° erhitzt, entweicht beim Oeffnen ein Gas, welches, mit grün gesäumter Flamme brennend, als Chlormethyl erkannt wurde. Ganz analog bildet sich Chloräthyl durch Behandeln des obigen Aethylkörpers mit Salzsäure. Der mit Salzsäure erhaltene Körper ist in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und konnte für die Analyse nicht rein genug erhalten werden. Ueber 200° erhitzt, färbt er sich unter Zersetzung roth. Gegen Alkalien verhält er sich ganz indifferent, zeigt

überhaupt keine sauren Eigenschaften. Krystallisirt man ihn aus Methyl- oder Aethylalkohol um, so scheint er sich mit diesem unter Bildung der oben beschriebenen Verbindungen wieder zu vereinigen, wenigstens ändert er dadurch seinen Schmelzpunkt und besitzt die Schmelztemperaturen obiger Aethyl- und Methylverbindungen, 175° und 197°. Behandelt man den durch Salzsäure erhaltenen Körper mit alkoholischem Ammoniak, so tritt nur der Alkohol in Wirkung, es bildet sich der Aethylkörper $C_{16}H_{16}N_2O_2$, wie durch die Analyse festgestellt wurde. Eine bestimmte Ansicht über die Constitution dieser mit Alkoholen aus der Carbanilidoisatinsäure erhaltenen Körper: $C_{16}H_{16}N_2O_2$ und $C_{15}H_{14}N_2O_2$ kann aus den vorhergehenden Versuchen nicht gewonnen werden; ich muss mich vorläufig mit der Mittheilung ihrer empirischen Zusammensetzung begnügen.

Obgleich die Carbanilidoisatinsäure deutlich saure Eigenschaften hat, so konnte doch ihr Silber-, Blei- oder Kupfersalz nicht dargestellt werden. Das Ammoniaksalz jedoch entsteht durch Lösen der Säure in wässrigem Ammoniak. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und erstarrt erst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure. Schon bei gelindem Erwärmen spaltet das Salz Ammoniak ab und geht wieder in die freie Säure über.

Einwirkung von Ammoniak auf Carbanilidoisatin.

Alkoholisches Ammoniak wirkt schon in der Kälte auf Carbanilidoisatin ein, unter augenblicklicher Entfärbung des letzteren. Durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaction zu Ende geführt. Ein schön weisses Krystallpulver hat sich abgeschieden, welches von Alkohol nur schwierig aufgenommen wird. Andere Lösungsmittel sind ungeeignet. Die aus Alkohol umkrystallisirten Nadeln schmelzen bei 229° unter Gasentwicklung. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I.	0,1266	Grm. Subst. gaben	0,2958	Grm. CO_2 u.	0,0595	Grm. H_2O .
II.	0,1978	„ „ „	0,4624	„ „ „	0,0896	„ „
III.	0,1711	„ „ „	bei 16° u.	759	mm. Druck	21,5 Ccm. N
						= 0,025035 Grm. N.

Berechnet		Gefunden.		
für C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃ .		I.	II.	III.
C ₁₅	= 180	63,72	63,80	—
H ₁₃	= 13	5,15	5,03	—
N ₃	= 42	—	—	14,63
O ₃	= 48	—	—	—
	283			100,00

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper das Amid der Carbanilidoisatinsäure:



Das Amid zeigt noch saure Eigenschaften, es löst sich in verdünnter Natronlauge und fällt auf Zusatz von Salzsäure krystallinisch aus. Der ausgeschiedene Körper schmilzt, ohne umkrystallisirt zu werden, bei 227°. Die Natronlauge bewirkt eine theilweise Zersetzung des Amids, denn es kann während der Reaction deutlich Ammoniak nachgewiesen werden. Doch lässt die Analyse des ausgefallten Körpers keinen Zweifel darüber, dass das in Natronlauge gelöste und mit Salzsäure ausgefallte Produkt nichts Anderes als das ursprüngliche Amid ist.

Analyse:

- I. 0,2754 Grm. Subst. gaben 0,6405 Grm. CO₂ u. 0,1158 Grm. H₂O.
 II. 0,2188 „ „ „ bei 18° und 761 Mm. Bar. 27,6 Ccm. N
 = 0,081922 Grm. N.

	C	H	N
Für das Amid berechnet:	63,60	4,60	14,84
„ „ „ gefunden:	63,40	4,64	14,59

Mit salpetriger Säure in Eisessiglösung tritt eine tiefer gehende Zersetzung ein. Das mit Eisessig angetherzte Amid löst sich beim Einleiten von salpetriger Säure, wobei sich die ganze Masse unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff erwärmt. Während des Erkaltes scheidet sich die neue Verbindung ab, welche aus viel Alkohol umkrystallisirt wurde. Dieselbe ist gegen starke Agentien, wie

conc. Natronlauge, vollständig indifferent, bei 270° schmilzt sie noch nicht. Ihre Entstehung erhellt aus der Gleichung:



Sie scheint in sehr naher Beziehung zu den aus der Carbanilidoisatinsäure durch Behandeln mit Methyl- und Aethylalkohol hervorgehenden Verbindungen zu stehen, doch konnte sie nicht in erstere übergeführt werden.

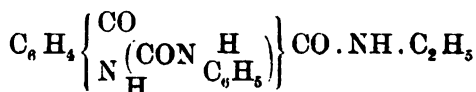
Analyse:

I. 0,3075 Grm. Subst. gaben 0,7908 Grm. CO₂ u. 0,1493 Grm. H₂O.
 II. 0,1546 „ „ „ bei 17° u. 750 Mm. Bar. 15,7 Ccm. N
 = 0,0179765 Grm. N.

Berechnet		Gefunden.	
für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂ .		I.	II.
C ₁₄ = 168	70,00	70,11	—
H ₁₂ = 12	5,00	4,85	—
N ₂ = 28	11,65	—	11,63
O ₂ = 32	13,55	—	—
	<hr/>		
	240 100,00		

Einwirkung von Aethylamin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf Carbanilidoisatin.

Eine 33 proc. alkoholische Lösung von Aethylamin wurde mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und mit Carbanilidoisatin längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach und nach löste es sich vollkommen auf. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung krystallisirten nach längerem Stehen weisse Nadelchen aus. Sie schmolzen unter Gasentwicklung vollständig bei 210°, nachdem sie schon vorher bei 195° theilweise Zersetzung erlitten hatten. Die Reaction zwischen beiden Substanzen ist der zwischen Ammoniak und Carbanilidoisatin ganz analog verlaufen. Eine Verbindung von der Zusammensetzung C₁₇H₁₇N₃O₃, wahrscheinlich Carbanilidoisatinsäureäthylamid:



hat sich gebildet.

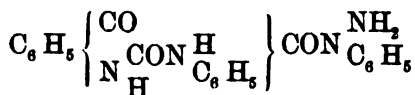
Analyse:

0,1871 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 21° und 752 Mm. Bar. 16,4 Ccm. N = 0,01867 Grm. N.

Für $C_{17}H_{17}N_3O_3$ berechnet: 13,50 % N, gefunden: 13,38 % N.

Dieses äthylirte Amid hat gleich dem oben beschriebenen Amid saure Eigenschaften, löst sich in Alkalien und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus.

Phenylhydrazin reagirt in der Weise auf Carbanilidoisatin, dass durch Vereinigung gleicher Moleküle dieser Körper das Phenylhydrazid der Carbanilidoisatinsäure:



entsteht.

Gleiche Theile Phenylhydrazin und Carbanilidoisatin wurden mit der zehnfachen Menge Alkohol zusammengebracht. Sehr leicht löst sich dann in der Kälte das Carbanilidoisatin auf, während dasselbe für sich in Alkohol ziemlich schwierig löslich ist. Nach halbstündigem Stehen scheiden sich reichlich Krystalle ab, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Aus Alkohol fällt der Körper mehr flockig als in Krystallen aus und schmilzt bei 193°.

0,1083 Grm. Subst. bei 18° und 761 Mm. Bar. gaben 13,6 Ccm. = 0,01573 Grm. N.

Für $C_{21}H_{19}N_3O_3$ berechnet: 14,97 % N, gefunden: 14,52 % N.

Mit Hydroxylamin bildet sich durch Vereinigung von Carbanilidoisatin das Hydroxylamid der Carbanilidoisatinsäure. Obgleich das Hydroxylamin als salzsaures Salz angewendet wurde, so trat doch die Reaction schon auf dem Wasserbade ein. Das flockig ausgefallene Hydroxylamid wurde durch Waschen mit Methylalkohol vom Hydroxylamin befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Die undeutlich krystallisirten Nadeln schmelzen bei 225°. Andere Lösungsmittel sind zum Umkrystallisiren noch weniger geeignet.

Analyse:

I. 0,1265 Grm. Subst. gaben bei 24° u. 761 Mm. Bar. 15,9 Ccm. N = 0,01740595 Grm. N.

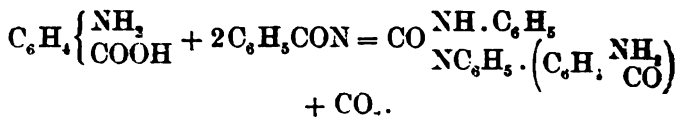
II. 0,2217 Grm. Subst. gaben bei 22° u. 755 Mm. Bar. 27,8 Ccm. N = 0,08128 Grm. N.

Für das Hydroxylamid: $C_{15}H_{13}N_3O_4$ berechnet: 14,05 % N, gefunden: 14,11 % N und 14,11 % N. -

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Anthranilsäure.

Isocyansaures Phenyl tritt mit zwei Molekülen der Fettsäuren, z. B. der Essigsäure, derart in Wechselwirkung, dass unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure Anilide entstehen. Die Einwirkung von Amidosäuren ist kurz von R. Kühn angegeben. Derselbe enthielt z. B. durch Vereinigung gleicher Moleküle von Meta-Amidobenzoësäure und Isocyanat eine Phenyluramidobenzoësäure. Durch den folgenden Versuch sollte die Frage entschieden werden, in welcher Weise die der Amidobenzoësäure isomere Anthranilsäure mit Isocyanat reagiren würde. Die gehegte Erwartung, dass eine Einwirkung bei der Anthranilsäure nicht in diesem Sinne stattfinden werde, hat sich bestätigt.

Fein gepulverte Anthranilsäure wurde mit mehr als zwei Theilen isocyansauren Phenyls zusammengebracht. Schon in der Kälte beginnt eine lebhafte Reaction. Unter starkem Aufschäumen und beträchtlicher Wärmeentwicklung entweicht reichlich Kohlensäure. Die beim Erkalten erstarrende Masse wurde durch Benzol vom anhaftenden isocyansauren Phenyl befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Die daraus abgetrennten weissen Nadelchen schmelzen bei 218°. Nach der Analyse dieses Produktes hat sich o-Amidobenzoyldi-phenylharnstoff gemäss folgender Gleichung gebildet:



Analyse:

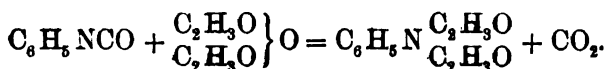
I. 0,2869 Grm. Subst. gaben 0,7616 Grm. CO_2 u. 0,1335 Grm. H_2O .

II. 0,24415 Grm. Subst. gaben bei 19° u. 758 Mm. Bar. 26,2 Ccm. N = 0,03088 Grm. N.

Berechnet		Gefunden.	
für $C_{20}H_{17}N_3O_2$.		I.	II.
C_{20}	= 240	72,51	—
H_{17}	= 17	5,14	—
N_3	= 42	12,69	12,66
O_2	= 32	9,66	—
<hr/>			
	331	100,00	

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Essigsäureanhydrid.

Man konnte erwarten, dass das Isocyanat auf Essigsäureanhydrid unter Bildung von Diacetanilid nach folgender Gleichung einwirken werde:



Da beim Erwärmen von Isocyanat und Anhydrid im Kochfläschchen keine Einwirkung stattfand, so wurden beide Agentien, und zwar letzteres im Ueberschuss, mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen entwich reichlich Kohlensäure. Die Flüssigkeit, welche sich sehr dunkel gefärbt hatte, wurde der Destillation unterworfen. Nachdem das überschüssige Anhydrid abdestillirt war, ging zwischen 200° und 280° ein gelbes Oel über. Dasselbe erstarrte beim Erkalten zu einem strahligen Nadelaggregat und krystallisirte aus Benzol in seideglänzenden Nadeln, welche bei 111° — 112° schmelzen. Der Schmelzpunkt von Diacetanilid liegt bei 111° , der des Acetanilids bei 112° , so dass die Identität des erhaltenen Körpers mit einer von beiden Substanzen durch den Schmelzpunkt nicht festgestellt werden konnte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3015 Grm. Subst. gaben bei 12° und 750 Mm. Bar. 26,2 Ccm. = 0,030688 Grm. N.

Für $C_6H_5NHC_2H_3O$ berechnet: 10,36 % N, gefunden: 10,16 % N.

Also nicht Diacetanilid, sondern Acetanilid war das Endprodukt der Reaction.

Schon in einer vorläufigen Mittheilung sprach ich die Vermuthung aus, dass ursprünglich Diacetanilid entstanden

sei, wie nach obiger Gleichung erwartet wurde, dass sich aber dasselbe bei der Destillation in Acetanilid umgesetzt habe. Die folgenden Versuche bestätigen diese Ansicht vollkommen. Durch Erhitzen von Anilin mit Eisessig im Rohre auf 130° wurde reines Diacetanilid dargestellt und das Produkt der Destillation unterworfen. Dabei war das Diacetanilid in Acetanilid übergegangen, die Krystalle waren nicht mehr Blättchen, sondern derbe Nadeln von 112° Schmelzpunkt.

0,3255 Grm. Subst. gaben bei 21° u. 751 Mm. Bar. 29,8 Ccm. N
= 0,03316 Grm. N.

Für C_8H_9NO berechnet: 10,36 %, gefunden: 10,29 % N.

Zum Ueberfluss wurde auch noch das Phenylsenfö, welches dem Isocyanat in seinem Verhalten sehr ähnlich ist, mit Essigsäureanhydrid behandelt. Auf ganz analoge Weise entstand dann ein bei 200° — 300° siedendes Oel unter Bildung von Kohlenoxysulfid. Die erstarrten Nadeln gaben gereinigt ebenfalls bei der Analyse die Zahlen für Acetanilid.

0,2952 Grm. Subst. gaben bei 22° u. 754 Mm. Bar. 27,2 Ccm. N
= 0,0305646 Grm. N.

Für C_8H_9NO berechnet: 10,36 % N, gefunden: 10,29 % N.

Als weiterer Beweis, dass Acetanilid nicht das directe Produkt der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Essigsäureanhydrid ist, muss eine erst kürzlich von R. Kühn¹⁾ gemachte Mittheilung angeführt werden. Acetanilid giebt danach mit Phenylisocyanat, im Rohre auf 200° erhitzt, Diphenylharnstoff und einen noch nicht näher bestimmten Körper. Die Bildung von Diphenylharnstoff konnte aber bei den mit Anhydrid angestellten Versuchen nicht beobachtet werden, ein Zeichen, dass Acetanilid erst nachträglich entstanden ist, da sonst das isocyansaure Phenyl weiter auf Acetanilid eingewirkt haben müsste.

Einwirkung von Chlor und Brom auf isocyansaures Phenyl.

Bei der Reactionsfähigkeit des isocyansauren Phenyls war zu erwarten, dass dasselbe mit Chlor und Brom Ver-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 18, 1477.

bindungen eingehen werde. Zuerst wurde die Einwirkung des Chlors studirt.

Das isocyansaure Phenyl wurde mit der 10—15fachen Menge Chloroform, als einer gegen Chlor fast unempfindlichen Flüssigkeit, in einem mit Kühler versehenen Kochfläschchen gelöst, und ein von Salzsäure befreiter und mit Schwefelsäure gut getrockneter Chlorstrom eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit fängt die Chloroformlösung an, sich zu trüben und scheidet einen reichlichen Brei schöner, weisser Krystalle aus. Der Inhalt des Kochfläschchens erwärmt sich dabei merklich, ohne dass durch Abkühlen oder Erwärmen die Reaction beeinflusst würde. Rathsam ist es, ein sehr weites Einleitungsrohr zu verwenden, da ein enges schon nach kurzer Zeit verstopft wird. Während der ganzen Operation geht Salzsäure weg. Die Krystalle wurden durch sorgfältiges Waschen mit Chloroform vom anhaftenden isocyansauren Phenyl befreit, doch schon an der Luft hauchen dieselben wieder Isocyanat aus. Wegen der leichten Zersetzlichkeit musste von einer Reinigung durch Umkrystallisiren abgesehen, und nur das über Schwefelsäure sorgfältig getrocknete Produkt analysirt werden.

Analyse:

I.	0,2705 Grm. Subst.	gaben	0,4293 Grm. CO ₂	u.	0,0731 Grm. H ₂ O.
II.	0,4061	„	„	bei 15° u. 763 Mm. Bar.	25,2 Ccm. N
				=	0,029685 Grm. N.
III.	0,3785	„	„	0,5660 Grm. AgCl	u. 0,0041 Grm. Ag
				=	0,1420 Grm. Cl.

Berechnet für C ₇ H ₅ NOCl ₂ .		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C ₇	= 84	44,44	43,95	—
H ₅	= 5	2,65	3,00	—
N	= 14	7,31	—	7,30
O	= 16	8,04	—	—
Cl ₂	= 71	37,56	—	—
	190	100,00		87,78

Zwei Atome Chlor addiren sich demnach direct zu einem Molekül isocyansauren Phenyls, so dass



entsteht. Das Chlorid ist äusserst unbeständig und zerfällt leicht in seine Componenten. Bringt man es in Wasser, so bildet sich ein Oel, welches sich sehr bald mit dem Wasser zu Krystallen von Carbanilid umsetzt. Das Wasser selbst giebt deutliche Chlorreaction.

Ausser diesem, in der Hauptsache entstehenden Dichlorid liess schon die Entwicklung von Salzsäure die Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten erwarten. Verdampft man das von den Krystallen abfiltrirte Liquidum, am besten ohne Erwärmen im luftverdünnten Raume, so bleibt ein durch sehr viel rothes Harz verunreinigter Körper zurück, welcher in Nadelchen krystallisirt. Das Produkt löst sich ausserordentlich leicht in Benzol, Chloroform und Alkohol; am besten eignet sich Petroleumäther zum Umkrystallisiren. Es gelang nicht, den Körper in einer zur Analyse hinreichenden Menge rein darzustellen. Der Schmelzpunkt der Nadelchen liegt bei 67°. Da anzunehmen ist, dass Chlor in derselben Weise reagirt wie Brom, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sich ein dem später zu besprechenden Bromkörper analoges Monochlorphenylisocyanat gebildet hat.

Brom wirkt auf eine Lösung des isocyansauren Phenyls in Chloroform ganz ähnlich ein, wie Chlor. Das Brom wurde tropfenweise zu dem mit Chloroform verdünnten Isocyanat gesetzt. Anfangs tritt vollständige Entfärbung ein. Unter Bromwasserstoffentwicklung bildete sich ein reichlicher Brei weisser Krystalle. Der zuerst ausfallende Theil derselben wurde für sich vereinigt und analysirt.

Analyse:

0,2379 Grm. Subst. gaben 0,2618 Grm. CO₂ u. 0,0490 Grm. H₂O.
 0,3316 „ „ „ bei 19° und 749 Mm. Bar. 14 Ccm. N
 = 0,016106 Grm. N.

Für Phenylisocyanatdibromid, C₆H₅CON.Br₂:

	Berechnet.	Gefunden.
C ₇	= 80,11 %	80,01 %
H ₅	= 1,79 „	2,28 „
N	= 5,01 „	4,93 „

Der Bromkörper gleicht in seinen Eigenschaften genau dem Dichlorid. An der Luft zersetzt er sich leicht in seine Componenten.

Während die zuerst ausfallenden Portionen des Dibromids vollkommen homogen sind, findet sich in den Portionen nach dem Ende der Reaction hin eine geringe Menge eines in Chloroform ebenfalls unlöslichen Körpers. Derselbe blieb beim Zersetzen des Dibromids zurück, schmilzt über 200° unter Zersetzung, aber ohne Abgabe von Isocyanat, und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Nach einer Stickstoffbestimmung zu urtheilen, ist dieser Körper vielleicht Dibromphenylisocyanat (für $C_6H_5Br_2 \cdot CON$ berechnet: 5,05 % N, gefunden: 5,01 % N). Ein analoger Körper wurde durch Behandeln des isocyansauren Phenyls mit Chlor nicht erhalten.

Nach dem Verdampfen der abfiltrirten Chloroformlösung bleibt eine ausserordentlich leicht lösliche, durch braune Harze stark verunreinigte Substanz zurück, welche aus Petroleumäther in anscheinend ganz reinen Nadeln krystallisirt. Wurde die Krystallisation jedoch wiederholt, so schied sich wieder etwas von dem braunen Harze ab. Von verschiedenen Portionen wurden Analysen ausgeführt, doch gaben dieselben keine scharfen Zahlen, was wohl von der oben erwähnten Verunreinigung, als auch von einem geringen Chlorgehalt herrühren mag. Die gefundenen Zahlen¹⁾ weisen einigermassen auf die Zusammensetzung des

Monobromphenylisocyanats, $C_6H_5Br \cdot CON$,
hin.

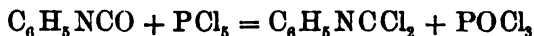
In der Hauptsache entstehen also beim Behandeln des isocyansauren Phenyls mit Chlor und Brom Additionsprodukte und erst in zweiter Linie Substitutionsprodukte, deren Zusammensetzung noch nicht scharf bestimmt werden konnte.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf isocyansaures Phenyl.

In der Absicht, das von E. Sell untersuchte, aus Phenylsenföl durch Behandlung mit Chlor hergestellte Isocyan-

¹⁾ C₇ berechnet 42,42 %, gefunden 44,56, 44,23, 44,37
 H₄ „ 3,03 „ „ 4,63, 5,01, 4,51
 N „ 7,07 „ „ 5,77, 5,68, —

phenylchlorid zu erhalten, wurden gleiche Moleküle Chlorphosphor und Isocyanat am Rückflusskühler erhitzt. Bei Sieden des Isocyanats löste sich der Chlorphosphor vollständig. Nachdem noch eine Zeitlang erhitzt worden war, wurde die Flüssigkeit abdestillirt. Von 100° — 150° ging reichlich Phosphoroxychlorid über, das Isocyanat war vollständig verschwunden. Von 150° stieg das Thermometer schnell über 200° , die ganze Masse verharzte und keine Spur des nach der Gleichung:



erwarteten Isocyanphenylchlorids ging über. Der Rückstand erstarrte zu einem stark chlorhaltigen Glase, welches nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Um einigermaassen Aufschluss über die Zusammensetzung des Produktes zu gewinnen, wurde es gepulvert und mit Zinkstaub destillirt. Bei 195° — 200° ging ein gelbes Oel über, welches wiederholt rectificirt und mit Aetzkali getrocknet wurde. Das Oel hatte den deutlichen Geruch des Methylanilins, eine Stickstoffbestimmung ergab 13,72 % N (Methylanilin enthält 13,08 % N). Um ein für die Analyse geeignetes Produkt zu erhalten, wurde die Flüssigkeit mit Essigsäureanhydrid behandelt; es resultirte dabei die für Methylanilin charakteristische Acetylverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ vom Schmelzpunkt $95,5^{\circ}$.

Analyse:

0,1440 Grm. Subst. gaben bei 14° u. 741 Mm. Bar. 11,5 Ccm. N.

Für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ berechnet: 9,39 %, gefunden: 9,39 % N.

Aus dieser Bildungsweise des Methylanilins ergibt sich, dass in dem mit Zinkstaub erhitzten chlorhaltigen Produkt der Complex des Phenylisocyanats ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$) enthalten ist, welcher durch Aufnahme von 4 At. Wasserstoff in Methylanilin übergeht.

Diese Bildung des Methylanilins giebt Anlass zu der Frage: Was entsteht, wenn isocyansaures Phenyl mit Zinkstaub der trocknen Destillation unterworfen wird? Hierbei bildet sich nicht, wie durch Zersetzung des Produktes der Einwirkung von Chlorphosphor mit Isocyanat, Methylanilin.

sondern Anilin. Das übergehende Oel siedete schon nach einmaliger Rectification bei 182° und wurde durch seine charakteristischen Reactionen als Anilin erwiesen. Als Zwischenprodukt bildet sich bei diesem Process Diphenylharnstoff, welcher, für sich mit Zinkstaub destillirt, ebenfalls reichlich Anilin giebt.

Die Resultate der vorliegenden Versuche sind in der Hauptsache folgende:

Wie aus den primären Alkoholen durch directe Vereinigung mit isocyan-saurem Phenyl Phenylcarbaminsäureäther hervorgehen, so entstehen aus secundären, sowie tertiären Carbinolen analoge Verbindungen. Dies wurde erwiesen für Isopropylalkohol, Benzoin, welches den secundären Alkoholen anzureihen ist, und Phenol. Treten elektronegative Radicale substituierend in das letztere ein, so nimmt die Reactionsfähigkeit der Phenolderivate gegenüber dem isocyan-sauren Phenyl bedeutend ab oder erlischt ganz. o-Nitrophenol giebt nur schwierig und wenig von dem Phenylcarbaminsäurenitrophenyläther; auf Pikrinsäure wirkt isocyan-saures Phenyl, selbst unter Druck bei 180°, nicht ein.

Isatin, welches den tertiären Carbinolen an die Seite gestellt werden kann, vereinigt sich ebenfalls mit dem Isocyanat, jedoch scheint hierbei eine ähnliche Umsetzung stattzufinden, wie bei der Bildung des Acetylisatins aus Isatin. Das Produkt aus jenen beiden lässt sich als Carbanilido-

isatin: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ NCON \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} \right\} CO$, dem Acetylisatin analog,

auffassen. Mit Alkalien geht dasselbe durch Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser in Carbanilidoisatinsäure über. Methyl- und Aethylalkohol verwandeln die letztere durch Aufnahme eines Moleküls des betreffenden Alkohols und unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in eigenthümliche Verbindungen: $C_{15}H_{14}N_2O_2$ und $C_{16}H_{18}N_2O_2$, deren Constitution noch nicht festgestellt worden ist. Wird Carbanilidoisatin mit Ammoniak oder Aminen (Aethylamin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin) zusammengebracht, so bilden

sich die entsprechenden Amide der Carbanilidoisatinsäure. Salpetrige Säure verwandelt das Amid der letzteren unter Abspaltung von Kohlensäure und Stickstoff in einen indifferenten Körper: $C_{14}H_{13}N_2O_2$.

Auf Anthranilsäure wirkt das Isocyanat so ein, dass zwei Moleküle desselben sich mit einem Moleküle der ersteren unter Austritt von Kohlensäure zu Amidobenzoyldiphenylharnstoff vereinigen.

Essigsäureanhydrid liefert mit isocyansaurem Phenyl unter Druck bei 150° Diacetanilid, welches durch Destillation in Acetanilid übergeht.

Chlor und Brom vereinigen sich mit isocyansaurem Phenyl zu leicht zersetzlichen Produkten von der Zusammensetzung: $C_6H_5CON.Cl_2$ und $C_6H_5CON.Br_2$, daneben entstehen noch Substitutionsprodukte, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Durch successive Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor und Zinkstaub lässt sich isocyansaures Phenyl in Methylanilin umwandeln.

Leipzig, im August 1885.

Elektrochemische Studien;

von

Wilh. Ostwald.

Dritte Abhandlung:

Ueber den Einfluss der Zusammensetzung und Constitution der Säuren auf ihre elektrische Leitfähigkeit.

1. In früheren Mittheilungen habe ich wiederholt darauf hingewiesen, dass die Affinitätseigenschaften der Säuren eine deutliche Abhängigkeit sowohl von ihren Elementen, wie auch von deren Anordnung in der Molekel aufweisen. Seit sich mir durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähig-

keit ein ausgiebiges Hilfsmittel zur Messung der Affinitätsgrössen geboten hat, welches sich in gleich bequemer Weise auf die stärksten, wie die schwächsten Säuren, und namentlich bis zu äussersten Verdünnungen anwenden lässt, habe ich mich bemüht, die erwähnten Beziehungen an möglichst zahlreichen Stoffen zu verfolgen, und ich theile nachstehend die Ergebnisse meiner Messungen an etwa 120 Säuren mit, die ich aus möglichst verschiedenen Gebieten gewählt habe.

2. Ueber die Technik der Versuche habe ich meinen früheren Mittheilungen nicht viel hinzuzufügen. Die Gehaltsbestimmungen der Lösungen wurden fast ausnahmslos durch Titriren mit verdünntem Barytwasser unter Benutzung verschiedener Indicatoren, namentlich Phenolphthaleïn und Ortho-nitrophenol, ausgeführt; letzteres bewährte sich vielfach bei Oxysäuren, die sich mit Phenolphthaleïn nicht titriren lassen, wie Mekonsäure, Para- und Meta-Oxybenzoësäure u. a. Abstammung und Eigenschaften der benutzten Präparate sind an den entsprechenden Orten angegeben. Die Messungen wurden ausschliesslich bei 25° ausgeführt; von jeder Säure gelangten Lösungen zur Untersuchung, deren Verdünnungen wie die ganzen Potenzen von zwei zunahmen, und zwar bis zu 4096 oder 8192 Lit. pro Gramm-Molekül der Säure. Jede Säure ist zweimal untersucht worden.

3. Die Zahlen der nachfolgenden Tabellen geben moleculare Leitfähigkeiten nach meiner früheren Definition, bezogen auf den Werth des Maximums, gleich 90, und zwar in zwei Reihen die unabhängigen Messungen, und sodann das Mittel daraus. Ich habe in den meisten Fällen die Werthe $\log \tan g. w$ und ihre Differenzen berechnet und hinzugefügt. Wenn auch die fragliche Formel noch nicht rationell begründet ist, so gewährt sie doch einen verhältnissmässig guten Anschluss an die Erfahrung, und aus dem Gange der Differenzen lassen sich häufig wichtige Schlüsse auf die Eigenschaften der Säuren ziehen. Ferner dienen die Differenzen sehr gut zur Entdeckung von Messungs- und Rechenfehlern, welche bei einem so reichlichen Zahlenmaterial, wie das vorliegende, sich nicht leicht ganz vermeiden lassen.

I. Wasserstoffsäuren.

4. Ich habe in meiner vorigen Abhandlung bereits die Zahlenwerthe der Leitfähigkeit von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure mitgetheilt, und erinnere deshalb hier nur daran, dass die genannten drei Säuren schon in halb- und viertel-normaler Lösung dem Maximum ziemlich nahe sind. Sie gehören daher zu den stärksten Säuren, die es giebt. Sie stehen sich ferner ausserordentlich nahe, so dass äquivalente Lösungen derselben fast vollkommene Gleichheit der Leitfähigkeit aufweisen.

Da ich mich späterhin vielfach auf die betreffenden Zahlen beziehen muss, so stelle ich die Mittelwerthe der Leitfähigkeiten hier nochmals übersichtlich zusammen:

Tab. 1.

<i>p</i>	<i>v</i>	HCl	HBr	HJ
1	2	77,9	80,4	80,4
2	4	80,9	83,4	83,2
3	8	83,6	85,1	84,9
4	16	85,4	86,6	86,4
5	32	87,0	87,9	87,6
6	64	88,1	88,9	88,7
7	128	88,7	89,4	89,4
8	256	89,2	89,6	89,7
9	512	89,6	89,7	89,7
10	1024	89,5	89,5	89,3
11	2048	89,5	88,9	89,0
12	4096	88,6	87,6	87,8

5. Als viertes Glied wird diesen Säuren gewöhnlich die Fluorwasserstoffsäure angereicht. Nach den Messungen Thomson's über die Verdrängung der Flusssäure aus ihrer Natriumverbindung durch Salzsäure, aus welchen derselbe eine höchst geringe „Avidität“ der ersteren Säure berechnete, ist ein kleiner Werth des molecularen Leitvermögens zu erwarten, dessen Bestätigung um so interessanter ist, als die Flusssäure eine ungewöhnlich grosse Neutralisationswärme besitzt und daher nach den von Berthelot noch immer vertretenen Anschauungen auch als besonders starke Säure wirken müsste. Meine Messungen ergaben folgende Werthe:

Tab. 2. Fluorwasserstoffsäure, HFl.

p	v	w_1	w_2	w	$\log \operatorname{tang} w$	Diff.
2	4	6,52	6,55	6,54	9,0594	0,0623
3	8	7,87	7,91	7,89	9,1417	0,1046
4	16	9,98	10,02	10,00	9,2463	0,1219
5	32	13,13	13,15	13,14	9,3682	0,1273
6	64	17,36	17,40	17,38	9,4955	0,1347
7	128	23,10	23,12	23,11	9,6302	0,1365
8	256	30,28	30,32	30,30	9,7667	0,1484
9	512	39,06	39,15	39,11	9,9101	0,1583
10	1024	49,27	49,70	49,49	10,0684	0,1625
11	2048	59,52	59,60	59,56	10,2309	0,1945
12	4096	—	69,42	69,42	10,4254	

Während Salzsäure bei der Verdünnung $v = 4$ die Leitfähigkeit 78,9 aufweist, ist die der Flusssäure etwa zwölf Mal geringer. Sie entspricht ungefähr der selenigen Säure und ist noch schwächer als Monochloressigsäure. Dies Ergebniss stimmt mit dem von Thomsen's Messungen überein und liefert einen neuen Beweis dafür, dass die Affinitätseigenschaften der Säuren mit ihren Neutralisationswärmen in keiner erkennbaren Beziehung stehen.

Bei den Versuchen mit Flusssäure waren alle Glastheile des Apparates mit Wachs und Paraffin überzogen worden, so dass die Säure sich nicht verunreinigen konnte. Doch enthielt das verwendete „chemisch reine“ Präparat kleine Mengen Kieselflusssäure, denn es gab mit Barytwasser eine geringe Trübung, und beim Titriren schlug die rothe Farbe des Phenolphthaleins wiederholt nach einigen Secunden in weiss um, einer Umwandlung der Kieselflusssäure in Kieselsäure und Flusssäure unter dem Einfluss des Alkalis entsprechend. Dieser Umstand, dem ich aus Mangel an den erforderlichen Geräthen von Platin einstweilen nicht abzuhelpen im Stande war, macht die obenstehenden Messungen etwas unsicherer, als meine anderen, doch kann der mögliche Fehler 3 bis 5 Proc. nicht übersteigen. Insbesondere schreibe ich das schliessliche auffallend schnelle Anwachsen der Werthe der Gegenwart der Kieselflusssäure (s. w. u.) zu.

Jedenfalls aber sieht man, dass die Fluorwasserstoffsäure von den drei anderen Wasserstoffsäuren ganz wesent-

lich verschieden ist. Es wäre noch die Frage aufzuwerfen, ob man sie nicht, wie durch die Bildung von sauren Salzen und Doppelverbindungen nahe gelegt wird, als zweibasische Säure, H_2Fl_2 , auffassen kann. Doch geht aus den vorstehenden Messungen unzweideutig hervor, dass die Elektrolyse nach dem Schema H/Fl und nicht nach H/HFl_2 erfolgt, denn bezieht man die molecularen Leitfähigkeiten durch Division mit zwei auf H_2Fl_2 , so lässt sich die Zahlenreihe nicht mit den Typen der zweibasischen Säuren, wie sie in meiner letzten Abhandlung geschildert sind, in Uebereinstimmung bringen.

6. Zwei andere Säuren, welche sich den Halogenwasserstoffsäuren nahe anschliessen, sind die Cyan- und die Rhodanwasserstoffsäure. Von ersterer ist bekannt, dass sie schlecht leitet, an der zweiten sind bisher meines Wissens keine Messungen ausgeführt worden.

Blausäure wurde durch Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure dargestellt und durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ -Silberlösung auf die Verdünnung $HClN = 4$ Lit. gebracht. Die erhaltene Flüssigkeit leitete nur wenig besser, als reines Wasser; ich erhielt folgende Zahlen:

Tab. 3. Cyanwasserstoff, CNH .

2	4	0,075	0,078	0,077
3	8	0,089	0,091	0,090
4	16	0,100	0,101	0,101
5	32	0,108	0,108	0,108

Eine Berechnung dieser Werthe ist zwecklos; die eigene Leitung des Wassers und vielleicht auch Spuren fremder Stoffe, welche beim Destilliren mitgekommen waren, mögen einen grossen Antheil an den beobachteten Zahlen haben. Ich will nicht versäumen, zu betonen, dass die Destillation mit aller Vorsicht geführt wurde und in dem vollkommen wasserklaren Filtrat keine Spur Schwefelsäure mittelst Chlorbarium zu entdecken war; doch ist bekannt, dass die Empfindlichkeit des elektrischen Leitvermögens die der chemischen Reactionen weit übertrifft.

Der Cyanwasserstoff erweist sich also auch in seinem

elektrolytischen Verhalten als eine so schwache Säure, dass ihm der Name einer solchen kaum zukommt. Seine Constitution ist zur Zeit noch zweifelhaft; nach den vorliegenden Ergebnissen scheint mir die Auffassung dieses Körpers als Kohlenstoffimid, CNH , näher liegend zu sein, als die als Stickstoffmethan, HCN , doch steht eine Entscheidung noch aus.

7. Es schien mir von Interesse, mit dem Verhalten des Cyanwasserstoffs das des Schwefelcyanwasserstoffs¹⁾ zu vergleichen. Rhodanammonium wurde durch Bleiacetat gefällt, das Rhodanblei sehr gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach der Entfernung des letzteren durch Erwärmen wurde die Lösung auf die Stärke $HSCN = 2$ Lit. gebracht. Sie liess sich mit Phenolphthalein vollkommen scharf titrieren.

Die Messungen ergaben folgende Resultate:

Tab. 4. Rhodanwasserstoffsäure, $HSCN$.

					HCl
1	2	76,6	76,4	76,7	77,9
2	4	79,4	79,1	79,3	80,9
3	8	81,8	81,0	81,2	83,6
4	16	82,8	82,7	82,8	85,4
5	32	84,1	84,3	84,2	87,0
6	64	85,0	85,3	85,2	88,1
7	128	86,4	86,5	86,5	88,7
8	256	86,4	86,5	86,5	89,2
9	512	86,8	86,8	86,8	89,5
10	1024	86,0	86,6	86,8	89,5
11	2048	85,8	86,2	85,8	89,5
12	4096	83,6	84,6	84,1	88,6

Wie man sieht, gehört die Rhodanwasserstoffsäure zu den stärksten Säuren; sie kommt der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ganz nahe. Ich habe, um den Vergleich zu erleichtern, die Reihe für Chlorwasserstoff daneben geschrieben; die Zahlen sind nur wenig grösser.

Ich muss gestehen, dass mir dies Resultat unerwartet

¹⁾ Für die Darstellung dieses Präparates, sowie mehrerer anderer, bin ich meinem Assistenten, Herrn Th. Tyborowski, zu Dank verpflichtet.

war. Dass eine Steigerung der sauren Eigenschaften durch den Eintritt des Schwefels bewirkt werden würde, liess sich allerdings voraussehen, nicht aber, dass diese so beträchtlich sei. Deshalb habe ich Herrn H. Trey, welcher sich im hiesigen Laboratorium gerade mit Affinitätsmessungen nach der Methylacetatmethode beschäftigte, gebeten, auch die Rhodanwasserstoffsäure zu untersuchen; er erhielt folgende Zahlen bei einer Verdünnung von 2 Lit.:

Tab. 5. Rhodanwasserstoff, $\text{HSCN} = 2$ Lit.

t	x			$\log \frac{b}{b-x}$	Const.
240	942	951	947	3284	13,68
250	973	976	975	3431	13,72
260	996	998	997	3552	13,66
270	1018	1023	1021	3681	13,65
280	1047	1054	1051	3860	13,79
290	1071	1073	1072	3986	13,74
300	1092	1101	1097	4141	13,80
∞	1789	1781	1785	—	13,72

Die Reaktionsgeschwindigkeit beträgt im Mittel 13,72; für Chlorwasserstoff ist sie unter gleichen Umständen 14,49. Also auch nach dieser Methode werden beide Werthe nahezu gleich gefunden; sie stehen im Verhältniss 1:1,06, während die Leitfähigkeit 1:1,02 ergibt.

Es ist sehr merkwürdig, dass zwei so nahe verwandte Stoffe, wie Cyan- und Rhodanwasserstoff, diese enorme Verschiedenheit ihrer sauren Eigenschaften aufweisen, welche sie an die äussersten Grenzen der überhaupt vorkommenden Werthe setzt. Die Constitution der Rhodanwasserstoffsäure wird, wie bekannt, mit ziemlicher Sicherheit durch die Formel HSCN dargestellt, wonach sie als ein Derivat des Schwefelwasserstoffs erscheint. Nun ist dieser auch eine sehr schwache Säure, und es erscheint unverständlich, dass das Cyan, dessen Wasserstoffverbindung kaum Säurecharakter hat, beim Eintritt in den Schwefelwasserstoff die sauren Eigenschaften desselben so ausserordentlich steigert, wenn es mit dem Schwefelwasserstoffrest in derselben Weise verbunden ist, wie mit dem Wasserstoff in der Blausäure. Nimmt man dagegen

an, dass in der Blausäure der Wasserstoff nicht mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht, sondern mit dem Stickstoff, während der Schwefel des Rhodans mit dem Kohlenstoff in Verbindung ist, so sind beide Stoffe gar nicht ohne Weiteres vergleichbar, und eine Erklärung ihres Verhaltens erscheint, wenn auch nicht gegeben, so doch wenigstens nicht ausgeschlossen.

8. Der Schwefelwasserstoff ist, wie erwähnt, eine sehr schwache Säure. Eine Lösung, von der 1 Ccm. 12,5 Ccm. $\frac{1}{100}$ normale Jodlösung verbrauchten, also $\text{H}_2\text{S} = 16$ Lit., zeigte zwischen 5 Mm. entfernten Elektroden etwa 3000 S Widerstand. Dieser änderte sich allmählich, indem er geringer wurde, so dass keine genauen Messungen gemacht werden konnten. Ich führe zur Orientirung über die Grösse der molecularen Leitfähigkeit folgende Zahlen an:

Tab. 6. Schwefelwasserstoff, H_2S .

4	16	0,1636
5	32	0,2133

Die Zahlen sind etwa zehnmal kleiner, als für entsprechende Essigsäurelösungen. Wir sehen also aus einer äusserst schwachen Säure durch den Eintritt des Cyans eine der stärksten werden.

9. Noch frappanter ist die säurebildende Wirkung des Cyans in dem Falle der metallhaltigen Cyanwasserstoffsäuren. Ferrocyanwasserstoff, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, ist eine wohl charakterisirte Säure, die sich mit Phenolphthaleïn scharf titriren lässt, obwohl sie neben den Elementen der Blausäure nur die des neutralen Eisencyanürs enthält. Ich untersuchte ein von Schuchardt erhaltenes Präparat von weisser, schwach bläulicher Farbe, das sich in Wasser zu einer fast farblosen, klaren Flüssigkeit auflöste, die an der Luft ziemlich rasch blau wurde.

Tab. 7. Ferrocyanwasserstoffsäure, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

						Acquiv.
3	8	179,7	179,5	179,6	42,4	
4	16	192,8	192,8	192,8	48,2	
5	32	205,9	205,8	205,9	51,5	

					Aequiv.
6	64	222,1	219,1	220,6	55,1
7	128	234,3	234,7	234,5	58,6
8	256	250,7	250,7	250,7	62,7
9	512	268,0	268,4	268,2	67,1
10	1024	286,8	288,9	287,9	72,0
11	2048	303,6	306,0	304,8	76,2
12	4096	320,0	323,0	321,5	80,4
13	8192	337,2	338,9	338,1	84,5
14	16384	351,1	354,1	352,6	88,2

Die Zahlen der mittleren Columnen sind auf das Moleculargewicht $H_4Fe(CN)_6$ bezogen, die der letzten durch Division mit vier auf das Aequivalentgewicht. Letztere stimmen gar nicht mit den Reihen der einbasischen Säuren überein und beweisen daher, dass die Ferrocyanwasserstoffsäure mehrbasisch ist. Im Uebrigen erweist sich dieselbe als eine starke Säure, welche dem Maximum vierbasischer Säuren, 360, bei äusserster Verdünnung ganz nahe kommt.

Ich will noch hervorheben, dass die Genauigkeit der Messungen durch die Empfindlichkeit der Säure gegen freien Sauerstoff einigermassen beeinträchtigt worden ist, insbesondere bei den höheren Verdünnungen. Eine Untersuchung mit Ausschluss dieser Fehlerquelle würde besondere experimentelle Maassnahmen beanspruchen; mir ist die mögliche Correctur der obigen Zahlen um ein oder zwei Procent einsteilen von zu geringem Interesse erschienen, um ein grösseres Maass von Zeit und Arbeit zu rechtfertigen.

10. Im Anschluss an die besprochenen Wasserstoffsäuren will ich noch meine Messungen über die Kieselflussssäure mittheilen, welche zu einigen bisher nicht erwähnten Betrachtungen Anlass geben. Die Säure war von Kahlbaum bezogen; ihr Gehalt wurde alkalimetrisch nach dem Schema $H_2SiFl_6 + 6KOH = 6KFl + SiO_2 + 4H_2O$ ermittelt.

Tab. 8. Kieselflussssäure, H_2SiFl_6 .

1	2	47,90	47,72	47,81
2	4	57,40	57,18	57,29
3	8	62,28	62,12	62,20
4	16	67,02	67,14	67,08
5	32	71,62	71,42	71,52

6	64	75,70	75,52	75,61
7	128	79,38	79,05	79,22
8	256	83,56	83,22	83,39
9	512	91,72	91,52	91,62
10	1024	109,6	109,3	109,5
11	2048	144,1	143,8	144,0
12	4096	187,5	186,7	187,1
13	8192	227,1	226,0	226,6
14	16384	261,2	256,0	258,6
15	32768	284,0	281,2	282,6

Die Kieselflussssäure zeigt einen Gang der Leitfähigkeit, wie er noch an keiner Säure beobachtet worden ist. Zu Anfang verhält sie sich wie eine einbasische Säure von mittlerer Stärke, etwa der Jodsäure entsprechend; nachdem das Maximum der einbasischen Säuren überschritten ist, nehmen die Zahlen immer schneller zu, überschreiten das Maximum der zweibasischen Säuren, 180, und ebenso das dreifache Maximum, trotzdem die Verdünnung schliesslich sehr erheblich ist, und die bei derselben durch die Unreinheit des Wassers eintretende Verminderung der Leitfähigkeit sehr stark wirken muss.

Die Erklärung für dieses Verhalten liegt nahe; es muss angenommen werden, dass bei starker Verdünnung die Kieselflussssäure in Kieselsäure und Fluorwasserstoff zerfällt: $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 6\text{HFl}$. Selbst wenn wir die Kieselsäure als nichtleitend annehmen, wäre nach erfolgter Zersetzung die moleculare Leitfähigkeit der Zersetzungsprodukte die sechsfache einer einbasischen Säure, also im Maximum 540 Einheiten. Leider kann bis zu dieser Grenze die Verdünnung nicht getrieben werden.

Bemerkenswerth, und mit den gewöhnlichen Vorstellungen über die Wirkung des Wassers auf chemische Verbindungen wenig im Einklange ist die Thatsache, dass die Spaltung der Kieselflussssäure erst bei ziemlich starker Verdünnung einigermaassen beträchtlich wird; bei $v = 16$ ist schon nicht mehr als ein Procent Säure in der Lösung enthalten, und hier erst scheint die Zersetzung ihren Anfang zu nehmen. Doch sind ja fast alle in dieser und der vorigen Abhandlung mitgetheilten Tabellen Bestätigungen für den

sehr erheblichen Einfluss weiterer Wassermengen auch bei starker Verdünnung, so dass darin keine Ausnahme zu sehen ist.

Ich will noch betonen, dass die Zersetzung nur durch das Wasser, und nicht etwa durch die elektrischen Ströme verursacht ist, denn die Leitfähigkeit der verdünnten (theilweise zersetzten) Lösung ändert sich auch bei längerem Stromschlusse nicht merklich; es handelt sich also um feste Gleichgewichtszustände, welche momentan erreicht werden.

Das Verhalten der Kieselflussssäure wird uns später wiederholt den Schlüssel zum Verständniss der an leicht zersetzlichen Säuren gefundenen Werthe liefern.

II. Sauerstoffsäuren.

11. Aus meiner vorigen Abhandlung bringe ich zunächst wieder die Zahlen für Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Jodsäure und Salpetersäure in Erinnerung.

Tab. 9.

p	v	HO.CIO ₂	HO.CIO ₃	HO.JO ₃	HO.NO ₂
1	2	77,9	79,1	42,57	77,9
2	4	80,2	82,2	50,56	80,4
3	8	82,3	84,6	59,00	82,8
4	16	84,0	86,2	66,3	84,9
5	32	85,3	88,1	72,3	86,3
6	64	86,4	89,2	76,9	87,4
7	128	87,9	89,7	80,2	88,2
8	256	88,7	89,9	81,8	88,4
9	512	88,7	89,8	83,0	88,8
10	1024	88,6	89,8	83,1	88,9
11	2048	87,3	89,3	82,9	88,2
12	4096	85,7	87,8	81,8	86,6

Während Chlorsäure, Ueberchlorsäure und Salpetersäure einander sehr nahe stehen, entfernt sich die Jodsäure, wie in ihrem chemischen Verhalten, so auch in ihrer Leitfähigkeit, beträchtlich von jenen.

12. An diese Stoffe schliesst sich zunächst die Bromsäure. Dieselbe wurde von Herrn Tyborowski aus Silberbromat und Brom dargestellt.

Tab. 10. Bromsäure, $\text{HO} \cdot \text{BrO}_2$.

p	v			
5	32	79,3	79,4	79,4
6	64	81,6	81,8	81,7
7	128	84,1	84,1	84,1
8	256	85,9	86,3	86,1
9	512	87,1	87,7	87,4
10	1024	88,0	88,8	88,4
11	2048	88,4	89,5	89,0
12	4096	88,3	89,2	88,8

Wie man sieht, ist die Bromsäure entschieden schwächer, als die Bromwasserstoffsäure, und schliesst sich mehr der Jodsäure an, welcher sie indessen noch überlegen ist.

13. Ich theile an dieser Stelle auch die Zahlen für Ueberjodsäure mit, obwohl dieselbe entschieden mehrbasisch ist. Sie lässt sich mit Baryt nicht titriren, was bei der Jodsäure noch sehr gut angeht; die Gehaltsbestimmungen sind deshalb durch Zersetzen mit Jodkalium und Salzsäure, und Titriren mit unterschwefligsaurem Natron gemacht worden. Die Darstellung war die gebräuchliche: Zersetzung des braunen Silberjodats durch Brom und Verdunsten bis zur Krystallisation, um die gebildete Bromsäure zu zerstören.

Tab. 11. Ueberjodsäure.

p	v					
2	4	23,70	23,72	23,71	9,6426	0,1291
3	8	30,42	30,75	30,59	9,7717	0,1443
4	16	39,49	39,48	39,49	9,9160	0,1484
5	32	49,25	49,20	49,23	0,0644	0,1651
6	64	59,52	59,43	59,48	0,2295	0,1877
7	128	69,02	69,10	69,06	0,4172	0,2092
8	256	76,40	77,00	76,70	0,6264	0,2595
9	512	82,78	82,40	82,59	0,8859	0,2066
10	1024	85,38	85,38	85,38	1,0925	0,3537
11	2048	87,12	86,78	87,95	1,4462	
12	4096	86,80	86,44	86,62	—	

Man erkennt in den schnell zunehmenden Werthen der Differenzen die mehrbasische Natur der Ueberjodsäure; da schon längst aus den chemischen Verhältnissen ein gleicher Schluss gezogen worden ist, so sind die vorliegenden Mes-

sungen eine neue Illustration des verschiedenen Verhaltens ein- und mehrbasischer Säuren.

14. Was aber in hohem Grade befremdlich erscheint, ist, dass die Ueberjodsäure viel schwächer ist, als die Jodsäure, und letztere wiederum der Jodwasserstoffsäure erheblich nachsteht. Dies Verhalten steht im Gegensatze dazu, dass die Ueberchlorsäure unzweifelhaft stärker ist, als die Chlorsäure. In dem einen (häufigsten) Falle nimmt also mit steigendem Sauerstoffgehalt die Acidität zu, im anderen Falle dagegen ab. Die Jod- und Ueberjodsäure stehen nun in dieser Beziehung nicht allein da, denn bei den Säuren des Phosphors zeigt sich in ganz gleicher Weise eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei steigendem Sauerstoffgehalt. Ich habe in meiner vorigen Abhandlung bereits das Zahlenmaterial über diese drei Säuren mitgetheilt, und gebe nachstehend nochmals die Mittelwerthe zur Uebersicht.

Tab. 12. Die Säuren des Phosphors.

p	v	HO, POH ₂	(HO) ₂ POH	(HO) ₃ PO
1	2	30,89	23,63	14,22
2	4	37,91	34,29	17,00
3	8	45,81	41,14	21,26
4	16	54,13	49,09	27,09
5	32	62,10	56,96	34,41
6	64	69,06	64,52	43,05
7	128	74,05	70,21	53,1
8	256	77,84	74,54	61,8
9	512	79,92	77,57	69,9
10	1024	81,00	79,11	75,4
11	2048	81,39	79,75	79,0
12	4096	80,48	79,07	79,8

Ein Verständniss dieser merkwürdigen Beziehungen wird erst auf Grundlage fassbarer Vorstellungen über die Art und Weise, in welcher die Einzelatome einer Säure zu der resultirenden Affinitätsgrösse zusammenwirken, zu erzielen sein. Hier will ich nur darauf hinweisen, dass bei den Säuren, welche durch Sauerstoffaufnahme ihre Basicität nicht ändern, wie Chlorsäure und Ueberchlorsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure, auch die entsprechenden Selenverbindungen,

jedesmal die sauerstoffreichere Säure die stärkere ist; wächst dagegen die Basicität durch den Zutritt von Sauerstoff, so nimmt die Acidität ab. Es liegt nahe, hier an eine Art Zersplitterung oder Zerfallung der vorhandenen Affinitätskräfte bei wachsender Basicität zu denken, doch lässt sich eine solche Vorstellung, wie erwähnt, noch nicht schärfer fassen.

15. Es wurde eben erwähnt, dass die Säuren des Schwefels und Selens mit zunehmendem Sauerstoffgehalt stärker werden. Die Zahlen für selenige Säure sind schon früher mitgeteilt worden, die für Selensäure lasse ich folgen. Die Säure war aus selenigsaurem Silber mit Brom von Herrn J. Spohr dargestellt worden.

Tab. 13. Selensäure, $(\text{HO})_2\text{SeO}_2$.

		Schwefelsäure			
1	2	97,2	97,4	97,3	92,7
2	4	103,1	103,3	103,2	96,4
3	8	109,9	109,9	109,9	100,6
4	16	117,9	117,5	117,7	107,4
5	32	—	127,0	127,0	116,3
6	64	136,7	137,8	138,3	127,3
7	128	143,9	143,6	143,7	139,2
8	256	158,6	157,2	157,9	150,6
9	512	164,8	164,0	164,4	160,9
10	1024	170,0	169,4	169,7	169,1
11	2048	174,0	172,7	173,4	174,4
12	4096	174,4	174,4	174,4	177,1
13	8192	172,9	173,8	173,4	176,9

Die Selensäure verhält sich, wie in fast allen anderen Beziehungen, auch in ihrer elektrischen Leitfähigkeit der Schwefelsäure durchaus ähnlich; ich habe zum Vergleich die Zahlen der letzteren daneben geschrieben. Sie erweist sich etwas besser leitend als die Schwefelsäure, während Thomsen bei Versuchen über die Zersetzung ihrer Salze durch Salpetersäure sie etwas schwächer, als diese, gefunden hatte; ich bin nicht im Stande, die Ursache des Unterschieds anzugeben. Der selenigen Säure ist sie sehr stark überlegen.

16. Was die schweflige Säure anlangt, so ist es bekanntlich schwer, dieselbe frei von Schwefelsäure zu erhalten. Ich

habe das Wasser, welches zur Aufnahme und Verdünnung der Säure diente, durch andauerndes Einleiten von Wasserstoff möglichst sauerstofffrei gemacht; es war auf diese Weise besser gegen die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft geschützt, als wenn ich es durch Kochen ganz luftfrei gemacht hätte. Trotzdem sind die Zahlen wohl nicht ganz genau, sondern etwas zu hoch ausgefallen, da während der Messungen selbst die Luft Zutritt hatte.

Tab. 14. Schweflige Säure, $(\text{HO})_2\text{SO}$.

2	4	13,35	19,03	19,19	9,5416	0,1855
3	8	25,58	25,28	25,43	9,6771	0,1319
4	16	33,08	32,50	32,79	9,8090	0,1393
5	32	41,72	40,48	41,60	9,9483	0,1294
6	64	50,8	49,4	50,1	10,0777	0,1418
7	128	59,6	58,2	58,9	10,2195	0,1422
8	256	67,4	65,6	66,5	10,3617	0,1415
9	512	73,5	71,4	72,5	10,5031	0,1370
10	1024	78,4	75,8	77,1	10,6401	0,1317
11	2048	81,6	79,2	80,4	10,7718	0,1683
12	4096	84,6	82,6	83,6	10,9501	

Die Differenzen zeigen sich ziemlich constant; schweflige Säure leitet also innerhalb des untersuchten Gebiets wie eine einbasische Säure. Die Reihen stimmen, wie zu erwarten war, nicht so gut wie sonst überein, doch bin ich sicher, dass sie sich den wahren Werthen bis auf einige Procente nähern; die Lösungen gaben mit Chlorbarium keinen Niederschlag, sondern nur eine ganz geringe, erst nach einer Minute bemerkbare Trübung.

Gegenüber der Schwefelsäure erweist sich die schweflige Säure, wie bekannt, als erheblich schwächer. Bemerkenswerth ist, dass sie bedeutend stärker ist, als die selenige Säure, während die Selensäure der Schwefelsäure, wenn auch nur wenig, überlegen ist. Das erinnert daran, dass Bromwasserstoff ein wenig stärker ist, als Chlorwasserstoff, Chlor-säure dagegen die Bromsäure entschieden übertrifft.

17. Im Anschluss an die eben besprochenen Sauerstoff-säuren des Schwefels und Selens sollen hier noch die beiden anderen, im freien Zustande bekannten Säuren des ersteren,

die Unterschwefelsäure und die Tetrathionsäure behandelt werden. Erstere wurde, wie gewöhnlich, durch Einleiten von schwefeliger Säure in aufgeschlämmten Braunstein dargestellt. Ich will hier erwähnen, dass man zur Gewinnung des Barytsalzes vortheilhaft statt des Barythydrats gemahlene Witherit verwenden kann; die Umsetzung erfolgt sehr schnell, und durch Zusatz von etwas Barytwasser zur neutralen Lösung kann man die gelösten Spuren von Eisen und Magnesia entfernen.

Bekanntlich hat Kolbe der Unterschwefelsäure die Zusammensetzung $\text{HO} \cdot \text{SO}_2$ ertheilt und sie für eine einbasische Säure erklärt, und neuerdings¹⁾ ist von H. Trey gezeigt worden, dass sie bei Gegenwart ihrer Salze sich wie Salpeter- und Salzsäure und nicht wie Schwefelsäure verhält. Meine Messungen ergaben folgende Werthe, welche ich auf die Formel HSO_3 beziehe.

Tab. 15. Unterschwefelsäure, $\text{HO} \cdot \text{SO}_2$.

2	4	79,4	79,3	79,4
3	8	81,0	81,2	81,1
4	16	83,1	83,3	83,2
5	32	85,3	85,5	85,4
6	64	87,1	87,5	87,3
7	128	88,8	89,2	89,0
8	256	89,8	90,2	90,0
9	512	90,0	91,6	90,8
10	1024	91,3	91,9	91,6
11	2048	91,3	91,9	91,6
12	4096	90,4	91,0	90,7

Unterschwefelsäure ist, wie aus den vorstehenden Zahlen geschlossen werden muss, eine sehr starke Säure, und gestattet deshalb keine Entscheidung, ob sie ein- oder zwei-basisch ist; sie könnte ebenso gut dem Typus der Salpetersäure, wie dem der Methylendisulfonsäure angehören.²⁾ Auffällig ist, dass die Zahlen über das Maximum 90 um fast 2 Proc. hinausgehen. Ich habe mich überzeugt, dass keine Beobachtungsfehler diese Anomalie veranlassen, und glaube,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 223 (1885).

²⁾ Das. [2] 31, 458 (1885).

dass sie durch eine beginnende Zersetzung in schweflige Säure und Schwefelsäure verursacht ist, welcher die Unterschwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe der Zeit unterliegt.

18. Eine ähnliche Abweichung in höherem Grade zeigt die noch leichter zersetzliche Tetrathionsäure. Ich habe dieselbe zuerst nach dem von Kessler angegebenen Verfahren: Fällung von Bleiacetat mit unterschwefligsaurem Natron, Oxydation des gut ausgewaschenen Niederschlags mit Jod und Zerlegung des tetrathionsauren Bleis mit Schwefelsäure dargestellt, doch gaben derartige Präparate Zahlen, welche im Widerspruch mit allen sonstigen Erfahrungen standen. Da sich ein unverkennbarer Geruch nach Essigsäure geltend machte, bestimmte ich in einer Probe den Säuregehalt alkalimetrisch und den Schwefelgehalt nach der Oxydation durch Bromwasser als Bariumsulfat. Die gefundene Schwefelmengung betrug nur etwa 60 Proc. der theoretisch erforderten. Es wird also wahrscheinlich beim Fällen von Bleizucker mit unterschwefligsaurem Natron ein Doppelsalz gebildet. Ich habe die Sache nicht weiter verfolgt, da ich aus Bleinitrat und unterschwefligsaurem Natron ein Salz erhielt, das bei der Umwandlung in Tetrathionsäure ein reines Produkt ergab, wie durch eine Schwefelbestimmung festgestellt wurde.

Tab. 16. Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$.

3	8	161,0	161,0	161,0
4	16	165,8	165,0	165,4
5	32	169,8	171,4	170,6
6	64	174,4	173,6	174,0
7	128	179,4	177,4	178,4
8	256	182,2	180,8	181,5
9	512	184,4	182,4	183,4
10	1024	187,2	185,0	186,1
11	2048	188,8	186,8	187,8
12	4096	189,2	188,0	188,6
13	8192	187,4	187,0	187,2

Die Zahlen gehen sehr erheblich über das Maximum der zweibasischen Säuren hinaus, der grösste Werth ist 1886,

statt 180, also fast 5 Proc. zu hoch. Ich hebe nochmals hervor, dass die Möglichkeit einer Zersetzung vorliegt, doch ist andererseits auch zu erwägen, ob nicht doch der Maximalwerth der molecularen Leitfähigkeit Schwankungen unterworfen sein kann. Jedenfalls ist bemerkenswerth, dass bei den unzweifelhaft beständigen Säuren die Gleichheit der Maximalwerthe sehr auffällig ist, dass ferner solche Säuren, welche schlecht leitende Zersetzungsprodukte geben können, wie Trichloressigsäure, zu kleine Maxima geben, während solche, deren Zersetzungsprodukte eine bessere Leitung (am häufigsten durch Vermehrung der elektrolysirbaren Molekeln) haben, den Maximalwerth überschreiten. Diese Umstände sprechen sehr für die Annahme, dass die Maxima in Wirklichkeit gleich, und nur durch secundäre Umstände zuweilen entstellt sind, doch steht die Entscheidung noch aus.

III. Gesättigte Monocarbonsäuren.

19. Ueber die ersten Glieder der Fettsäurereihe finden sich in meiner vorigen Abhandlung bereits einige Mittheilungen. Ich werde die Mittelwerthe der dort ausführlich gegebenen Zahlen weiter unten folgen lassen, und theile zunächst Tabellen über einige andere Fettsäuren mit.

Tab. 17. Propionsäure, $C_3H_7.COOH$.

1	2	0,4012	0,4046	0,4029	7,8471	0,1736
2	4	0,5996	0,6024	0,6010	8,0207	0,1616
3	8	0,8698	0,8738	0,8718	8,1823	0,1555
4	16	1,243	1,251	1,247	8,3378	0,1515
5	32	1,762	1,772	1,767	8,4898	0,1494
6	64	2,485	2,496	2,492	8,6887	0,1477
7	128	3,494	3,504	3,499	8,7864	0,1485
8	256	4,900	4,940	4,920	8,9349	0,1464
9	512	6,862	6,892	6,877	9,0813	0,1452
10	1024	9,576	9,550	9,563	9,2265	0,1434
11	2048	13,17	13,20	13,19	9,3699	0,1470
12	4096	18,17	18,22	18,20	9,5169	

Das Präparat war von Kahlbaum bezogen.

Tab. 18. Isobuttersäure¹⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{COOH}$.

1	2	0,8928	0,8982	0,8980	7,8363	0,1895
2	4	0,8038	0,8076	0,8080	8,0258	0,1660
3	8	0,8910	0,8911	0,8911	8,1918	0,1553
4	16	1,274	1,274	1,274	8,3471	0,1521
5	32	1,809	1,806	1,808	8,4992	0,1481
6	64	2,549	2,534	2,542	8,6473	0,1456
7	128	3,563	3,540	3,552	8,7929	0,1443
8	256	4,952	4,939	4,946	8,9372	0,1434
9	512	6,874	6,856	6,865	9,0306	0,1430
10	1024	9,502	9,497	9,500	9,2236	0,1389
11	2048	12,97	12,96	12,97	9,3623	0,1399
12	4096	17,62	17,61	17,62	9,5019	

Tab. 19. Valeriansäure, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{COOH}$.

2	4	0,6180	0,6184	0,6182	8,0330	0,1700
3	8	0,9188	0,9146	0,9142	8,2030	0,1595
4	16	1,318	1,321	1,320	8,3625	0,1526
5	32	1,872	1,877	1,875	8,5151	0,1491
6	64	2,637	2,649	2,643	8,6642	0,1466
7	128	3,692	3,710	3,701	8,8108	0,1448
8	256	5,150	5,168	5,159	8,9556	0,1418
9	512	7,122	7,144	7,133	9,0974	0,1447
10	1024	9,906	9,906	9,906	9,2421	0,1366
11	2048	13,45	13,45	13,45	9,3787	0,1362
12	4096	18,10	18,14	18,12	9,5149	

Die Säure war durch Oxydation aus Amylalkohol erhalten, sie stammte von Schuchardt. Da es mir auffiel, dass sie etwas stärker war, als Butter- und Propionsäure, so vermuthete ich, dass sie etwas Essigsäure enthalte. Sie wurde deshalb im Scheidetrichter 6- bis 8mal mit Wasser ausgeschüttelt, um sie von leichter löslichen Säuren zu befreien, doch hatte diese Procedur fast gar keinen Einfluss auf ihre Leitfähigkeit, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Tab. 20. Valeriansäure (gewaschen).

2	4	0,614	0,615	0,615
3	8	0,908	0,909	0,909
4	16	1,310	1,314	1,312

¹⁾ Gleichfalls von Kahlbaum bezogen.

5	32	1,368	1,867	1,868
6	64	2,632	2,634	2,633
7	128	3,697	3,700	3,699
8	256	5,152	5,160	5,156
9	512	7,154	7,156	7,155
10	1024	9,880	9,862	9,871
11	2048	13,40	13,48	13,44
12	4096	17,92	18,10	18,01

Ferner habe ich noch Valeriansäure untersucht, welche aus Baldrianwurzel gewonnen war; sie war gleichfalls von Schuchardt bezogen. Sie besass einen von dem der Oxydationssäure charakteristisch verschiedenen Geruch, der etwas an Crotonsäure erinnerte, und ihre Leitfähigkeit war um ein Geringes grösser, als die der Oxydationssäure.

Tab. 21. Valeriansäure aus Baldrianwurzel.

2	4	0,625
3	8	0,927
4	16	1,338
5	32	1,908
6	64	2,905
7	128	3,770
8	256	5,248
9	512	7,800
10	1024	10,07
11	2048	13,80
12	4096	18,68

Die Oxydationssäure ist, wie bekannt, Isopropylessigsäure mit grösseren oder kleineren Mengen Aethylmethyl-essigsäure, und auch die Säure aus der Wurzel ist keine einheitliche Substanz. Die gefundenen Werthe können daher nur zur allgemeinen Orientierung dienen und sind nicht geeignet, feinere Unterschiede in Bezug auf das Verhältniss von Constitution und Leitfähigkeit sicher zu stellen.

Endlich habe ich noch zwei Capronsäuren untersucht, von denen eine aus dem gewöhnlichen Amylcyanid, die andere durch Gährung gewonnen war; beide waren von Schuchardt bezogen.

Tab. 22. Capronsäure aus dem Nitril.

5	32	1,694	1,706	1,700	8,4725	0,1526
6	64	2,402	2,427	2,415	8,6251	0,1501
7	128	3,398	3,423	3,411	8,7752	0,1472
8	256	4,770	4,791	4,781	8,9224	0,1449
9	512	6,658	6,662	6,660	9,0673	0,1434
10	1024	9,240	9,212	9,226	9,2107	0,1379
11	2048	12,60	12,56	12,58	9,3486	0,1340
12	4096	16,90	16,90	16,90	9,4826	

Tab. 23. Capronsäure durch Gährung.

5	32	1,689	1,685	1,687	8,4691	0,1538
6	64	2,399	2,406	2,408	8,6229	0,1482
7	128	3,376	3,380	3,378	8,7711	0,1499
8	256	4,758	4,779	4,766	8,9210	0,1481
9	512	6,612	6,612	6,612	9,0641	0,1425
10	1024	9,140	9,142	9,141	9,2066	0,1384
11	2048	12,49	12,47	12,48	9,3450	0,1354
12	4096	16,86	16,77	16,82	9,4804	

Beide Capronsäuren sind schwächer als die anderen Fettsäuren und von einander sehr wenig verschieden, doch leitet die Gährungssäure constant etwas schlechter.

Nachstehend habe ich die Leitfähigkeitswerthe der von mir untersuchten Fettsäuren neben einander gestellt; es bedeutet: 1) Ameisensäure, 2) Essigsäure, 3) Propionsäure, 4) Buttersäure, 5) Isobuttersäure, 6) Valeriansäure aus Amylalkohol, 7) Valeriansäure aus Baldrianwurzel, 8) Capronsäure aus dem Nitril, 9) Capronsäure durch Gährung.

Tab. 24. Fettsäuren.

ρ	v	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1	2	1,758	0,520	0,408	0,394	0,893	—	—	—	—
2	4	2,465	0,755	0,601	0,604	0,608	0,615	0,625	—	—
3	8	3,481	1,078	0,872	0,876	0,891	0,909	0,927	—	—
4	16	4,796	1,514	1,247	1,278	1,274	1,312	1,338	—	—
5	32	6,634	2,123	1,767	1,810	1,808	1,868	1,908	1,700	1,687
6	64	9,180	2,948	2,492	2,560	2,542	2,638	2,905	2,415	2,408
7	128	12,59	4,084	3,499	3,594	3,552	3,699	3,770	3,411	3,378
8	256	16,98	5,642	4,920	5,036	4,946	5,156	5,248	4,781	4,766
9	512	22,43	7,758	6,877	7,015	6,865	7,155	7,300	6,660	6,612
10	1024	29,02	10,47	9,568	9,740	9,500	9,871	10,07	9,226	9,141
11	2048	35,83	14,44	13,19	13,87	12,97	13,44	13,80	12,58	12,48
12	4096	—	19,35	18,20	18,03	17,62	18,01	18,68	16,90	16,82

Während die drei ersten Glieder der Reihe ein regelmässiges Kleinerwerden des molecularen Leitvermögens mit dem Kohlenstoffgehalt zeigen, bewegen sich die Säuren alle um nahezu gleiche Werthe. Freilich ist das Verhalten nicht ganz vergleichbar, und erst eine Untersuchung mit vollkommen reinem und einheitlichem Material kann etwaigen Gesetzmässigkeiten innerhalb der vorhandenen Unterschiede zu Tage kommen. Aber die umständliche Darstellung der Ergebnisse ist unternommen, da mir die mögliche Genauigkeit nicht so bedeutend erscheint, dass eine weitere Verfeinerung, näher liegenden Aufgaben vorbehalten. Ich will ich noch betonen, dass die Untersuchung der Methylen-etherificirung gefundenen Unterschiede zwischen primärer Säuren hier jedenfalls nicht in Betracht kommen. Die Isobuttersäure und Isobuttersäure haben nahezu gleiche Leitvermögen.

IV. Substitutionsprodukte der Fettsäuren.

20. Ueber Mono- und Dichloressigsäure findet sich in meiner früheren Abhandlung das Zahlenmaterial, von dem ich die Mittelwerthe hier folgen lasse.

Tab. 25. Chloressigsäuren.

p	v	Monochloressigsäure.	Dichloressigsäure.
1	2	4,994	25,72
2	4	6,984	34,32
3	8	9,531	43,00
4	16	12,86	52,17
5	32	17,29	60,25
6	64	22,85	67,40
7	128	29,61	72,45
8	256	37,81	76,24
9	512	46,75	79,76
10	1024	55,64	80,52
11	2048	63,48	80,87
12	4096	68,69	79,74

Die Trichloressigsäure (von Kahlbaum bezogen) gab mir folgende Werthe des molecularen Leitvermögens:

Tab. 26. Trichloressigsäure, $\text{CCl}_3\text{.COOH}$.

1	2	57,52	57,60	57,56
2	4	65,38	65,88	65,68
3	6	70,96	71,32	71,14
4	16	74,24	75,00	74,62
5	32	76,48	77,42	76,95
6	64	78,42	78,55	78,49
7	128	79,20	79,00	79,10
8	256	79,80	79,12	79,96
9	512	80,00	79,58	79,79
10	1024	79,96	79,68	79,72
11	2048	79,20	79,10	79,15
12	4096	77,83	77,84	77,84

Die Messungen an der Trichloressigsäure, welche ich mehrfach wiederholt habe, stimmen schlecht überein. Dazu zeigt sich das Maximum übermässig früh, schon bei 256 L., was den Analogieen widerspricht. Ich glaube beide Erscheinungen einem beginnenden Zerfall der Säure in Chloroform und Kohlensäure zuschreiben zu müssen, welcher mit steigender Verdünnung zunimmt. Zu einem eingehenderen Studium dieser Anomalie habe ich noch nicht die Zeit gefunden.

Der von mir früher wiederholt betonte Einfluss der Chloratome auf die Acidität tritt, wie zu erwarten war, auch bei der elektrischen Leitfähigkeit in aller Schärfe hervor.

21. Die der Monochloressigsäure analoge Monobromessigsäure gab folgende Werthe:

Tab. 27. Monobromessigsäure, $\text{CH}_2\text{Br.COOH}$.

3	8	8,65	8,65	8,65	9,1822	0,1405
4	16	11,90	11,90	11,90	9,3237	0,1372
5	32	16,15	16,08	16,12	9,4609	0,1372
6	64	21,64	21,60	21,62	9,5981	0,1370
7	128	28,56	28,48	28,52	9,7851	0,1393
8	256	36,85	36,80	36,83	9,8744	0,1429
9	512	46,28	46,00	46,14	10,0173	0,1451
10	1024	55,62	55,32	55,47	10,1624	0,1493
11	2048	64,18	63,86	64,02	10,3122	0,1260
12	4096	70,08	69,86	69,97	10,4382	

Das Präparat stammte von Kahlbaum; es zeigte den richtigen Bromgehalt.

Mit der Monochloressigsäure verglichen, hat die Bromverbindung etwas kleinere Werthe, die sich jenen zunehmend nähern; bei äusserster Verdünnung eilt sie der ersteren voraus. Ob das an der leichteren Zersetzlichkeit der Bromessigsäure liegt, kann ich nicht entscheiden; die Differenzen der log. tang. zeigen eine bemerkenswerthe Constanz. Jedenfalls darf man den Schluss ziehen, dass bei einer Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, wie durch Brom sehr nahe derselbe Einfluss ausgeübt wird.

Die gleichfalls analoge Cyanessigsäure steht den genannten Säuren gleichfalls nahe, ist aber merklich stärker als diese. Das Präparat stammte von Schuchardt.

Tab. 28. Cyanessigsäure, $\text{CH}_2\text{CN}\cdot\text{COOH}$.

2	4	10,43	10,51	10,47	9,2667	0,1310
3	8	14,02	14,03	14,03	9,3977	0,1376
4	16	18,93	18,93	18,93	9,5353	0,1389
5	32	25,27	25,29	25,28	9,6742	0,1370
6	64	32,92	32,92	32,92	9,8112	0,1440
7	128	42,06	42,02	42,05	9,9552	0,1489
8	256	51,76	51,84	51,80	10,1041	0,1545
9	512	60,88	61,38	61,13	10,2586	0,1597
10	1024	69,02	69,20	69,11	10,4183	0,1506
11	2048	74,90	74,90	74,90	10,5689	0,0843
12	4096	77,52	77,42	77,47	10,6532	

Da ich einen derartig starken Einfluss der Substitution durch Cyan anfangs für unwahrscheinlich hielt, so untersuchte ich das Präparat auf die Gegenwart stärkerer Säuren, doch erwies es sich völlig frei von Salzsäure, Salpeter- und Schwefelsäure. Auch hätten im Falle einer derartigen Verunreinigung die Differenzen stark abnehmen müssen, während sie umgekehrt mehr als gewöhnlich zunehmen.

Die Cyanessigsäure hat somit thatsächlich stärker saure Eigenschaften, als die Chlor- und Bromessigsäure. Wir haben schon früher, bei der Rhodanwasserstoffsäure, den sehr stark acidificirenden Einfluss des Cyans kennen gelernt, der sich hier wiederum geltend macht.

22. Von den Substitutionsprodukten der höheren Fettsäuren habe ich nur wenige untersucht. Unter ihnen sind

von hervorragendem Interesse die isomeren Verbindungen, welche durch Substitution derselben Säure an verschiedenen Kohlenstoffatomen entstehen, da bei denselben sich nach früheren Messungen der Einfluss des substituierenden Atoms um so geringer erweist, je weiter es vom Carboxyl getrennt ist.

Durch Erhitzen von Propionsäure mit Brom und einem Tropfen Schwefelkohlenstoff auf 140° und fractionirte Destillation des Produktes wurde α -Brompropionsäure von 200° bis 208° Siedepunkt erhalten, welche durch längeres Stehen über Aetzkalk von Bromwasserstoff möglichst befreit wurde. Da sich die Lösung der Säure mit Silbernitrat alsbald zersetzt, konnte ich nicht prüfen, ob sie frei von Bromwasserstoff war. Ich habe deshalb die Säure einmal so untersucht, wie ich sie erhalten hatte, und sodann etwas Silberoxyd hinzugefügt. Es entstand eine weisse Trübung, und gleichzeitig liess sich Silber in der Lösung nachweisen; das klare Filtrat trübte sich nach kurzer Zeit von Neuem, und das dauerte fort, bis etwa nach einer Stunde alles Silber aus der Lösung verschwunden war. Durch diese Behandlung musste sämmtliche freie Bromwasserstoffsäure, wenn solche vorhanden war, entfernt und ein kleiner Theil der α -Brompropionsäure in Milchsäure umgewandelt sein; das Leitvermögen dieser Lösung stellte eine untere Grenze dar, während das der ursprünglichen Lösung nur grösser sein konnte, als das der reinen Säure. Zwischen beiden liegt der wahre Werth.

Tab. 29. α -Brompropionsäure, $\text{CH}_2\text{.CHBr.COOH}$.

1	2	5,642	5,505	5,574	8,9894	
2	4	7,928	7,801	7,865	9,1403	0,1409
3	8	10,59	10,46	10,52	9,2688	0,1285
4	16	13,75	13,67	13,71	9,3873	0,1185
5	32	17,70	17,57	17,61	9,5024	0,1151
6	64	22,61	22,57	22,59	9,6192	0,1163
7	128	28,88	28,88	28,78	9,7398	0,1206
8	256	36,20	36,10	36,15	9,8637	0,1239
9	512	44,79	44,68	44,74	9,9961	0,1324
10	1024	53,58	53,73	53,66	10,1333	0,1372
11	2048	61,90	62,41	62,16	10,2773	0,1440
12	4096	69,02	68,76	68,89	10,4133	0,1360

Die beiden Reihen zeigen keine grossen Unterschiede, und das Mittel aus denselben wird der Wahrheit somit ziemlich nahe kommen. Doch ist zu berücksichtigen, dass vollkommen reine Säure auf dem angegebenen Wege wohl kaum beschafft werden kann, da bei der Destillation immer schwache Zersetzung stattfindet. Selbst wenn der Bromgehalt, wie im vorliegenden Falle, der Rechnung für Monobrompropionsäure sehr nahe entspricht, so kann das durch eine Compensation zwischen unveränderter Propionsäure und beigemengter Dibrompropionsäure hervorgebracht sein.

Einem derartigen Umstande glaube ich die ungewöhnlich kleinen Differenzen der log. tang. zuschreiben zu müssen. Die gegebenen Zahlen können somit nur als Annäherung gelten. Vergleicht man sie mit denen für Monobromessigsäure, so zeigen sie sich anfangs grösser, später kleiner, als diese. Auch dieser Umstand weist auf eine Beimengung von Dibrompropionsäure hin; vermuthlich steht in Wirklichkeit die Brompropionsäure der Bromessigsäure etwas nach, wie die Propionsäure der Essigsäure und die Milchsäure der Glycolsäure nachsteht.

Die entsprechende β -Brompropionsäure habe ich noch nicht darzustellen Zeit gefunden. Dagegen habe ich β -Jodpropionsäure (aus Glycerinsäure und Phosphorjodür gewonnen) untersucht; bei der grossen Aehnlichkeit der entsprechenden Brom- und Jodverbindungen ist zu erwarten, dass ihre Leitfähigkeit von der Brompropionsäure nicht viel abweichen wird.

Tab. 30. β -Jodpropionsäure, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

2	4	1,529	1,539	1,534	8,4278	
3	8	2,219	2,220	2,220	8,5885	0,1607
4	16	3,122	3,124	3,123	8,7369	0,1584
5	32	4,381	4,389	4,385	8,8847	0,1478
6	64	6,088	6,092	6,090	9,0281	0,1434
7	128	8,440	8,456	8,448	9,1718	0,1487
8	256	11,59	11,61	11,60	9,3123	0,1405
9	512	15,82	15,85	15,84	9,4529	0,1406
10	1024	21,37	21,33	21,35	9,5921	0,1392
11	2048	28,23	28,13	28,18	9,7290	0,1369
12	4096	35,84	36,25	36,05	9,8621	0,1331

Wie wegen der entfernteren Stellung des Jodatoms zum Carboxyl zu erwarten war, ist die β -Jodpropionsäure sehr viel schwächer, als die α -Brompropionsäure. Ich verkenne nicht, dass der Nachweis nicht einwurfsfrei ist, doch habe ich es nicht für dringlich gehalten, auch die β -Bromverbindung zu untersuchen, da weiter unten bei Gelegenheit der Oxysäuren das gleiche Resultat sich beim Vergleich der Milchsäure und der β -Oxypropionsäure nachgewiesen werden wird.

V. Oxysäuren.

23. Den drei chloresubstituirten Essigsäuren entsprechen die Hydroxylverbindungen Glycolsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure, welch' letztere als ein Anhydrid der Trioxyessigsäure aufgefasst werden kann:



Ich habe sie sämmtlich untersucht.

Glycolsäure wurde durch Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser, mehrfache Krystallisation des Kalksalzes und Zerlegen des letzteren mit Oxalsäure rein gewonnen.

Tab. 31. Glycolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

1	2	1,445	1,445	1,445	8,4018	0,1589
2	4	2,078	2,088	2,083	8,5607	0,1518
3	8	2,941	2,965	2,953	8,7125	0,1486
4	16	4,140	4,168	4,154	8,8611	0,1436
5	32	5,760	5,786	5,773	9,0047	0,1443
6	64	7,992	8,052	8,022	9,1490	0,1417
7	128	11,03	11,06	11,05	9,2907	0,1401
8	256	15,07	15,11	15,09	9,4308	0,1394
9	512	20,87	20,40	20,39	9,5702	0,1353
10	1024	26,77	27,05	26,91	9,7055	0,1354
11	2048	34,58	34,87	34,73	9,8409	0,1350
12	4096	43,21	43,61	43,41	9,9759	

Durch den Eintritt des Hydroxyls für Wasserstoff ist die Leitfähigkeit der Essigsäure gegenüber gesteigert, doch beträgt die Steigerung viel weniger, als die durch Chlor oder Brom bewirkte.

Glyoxalsäure stellte ich mir nach den Angaben von

Debus durch langsame Oxydation von Alkohol mit Salpetersäure dar. Das Kalksalz wurde analysirt und erwies sich rein. Die Abscheidung der freien Säure aus demselben durch Oxalsäure machte einige Schwierigkeiten, indem sich nur schwer die letzten Antheile Oxalsäure wegschaffen liessen, doch gelang dies durch Anwendung eines Ueberschusses von glyoxalsaurem Kalk und Fällung des gelösten Kalksalzes durch Alkohol.

Tab. 32. Glyoxalsäure, COH.COOH.

1	2	2,576	2,566	2,571	8,6523	0,1525
2	4	3,652	3,648	3,650	8,8048	0,1477
3	8	5,126	5,118	5,122	8,9525	0,1429
4	16	7,104	7,095	7,100	9,0954	0,1429
5	32	9,880	9,820	9,825	9,2385	0,1415
6	64	13,49	13,49	13,49	9,3800	0,1897
7	128	18,32	18,29	18,31	9,5197	0,1392
8	256	24,52	24,50	24,51	9,6589	0,1382
9	512	32,15	32,00	32,08	9,7971	0,1428
10	1024	41,17	41,04	41,11	9,9409	0,1436
11	2048	50,68	50,40	50,54	10,0845	0,1400
12	4096	59,46	58,92	59,19	10,2245	

Glyoxalsäure ist stärker als Glycolsäure, aber nicht beträchtlich, insbesondere bei Weitem nicht in dem Verhältnisse wie Di- und Monochloressigsäure. Ich muss gestehen, dass ich ein viel höheres Leitvermögen erwartet hatte, doch gaben verschiedene Proben der Säure dasselbe Resultat, und der regelmässige Gang der Differenzen schliesst die Möglichkeit aus, dass durch die Gegenwart schwächerer Säuren das kleine Leitvermögen veranlasst ist.

Besonders auffallend aber ist, dass die der Glyoxalsäure homologe Brenztraubensäure viel stärker ist, als jene, während sonst ausnahmslos die Propionderivate geringeres Leitvermögen haben, wofür weiter unten neue Beispiele folgen werden. Auf eine Erklärung dieser Anomalie muss ich einstweilen verzichten.

Die Oxalsäure ist mit den vorgenannten Säuren nicht gut zu vergleichen, weil sie zweibasisch ist. Sie ist viel stärker als die beiden; die Zahlen für dieselbe sind in der vorigen Abhandlung mitgetheilt.

24. Von der Propionsäure existiren zwei isomere Oxid-
derivate, die ich beide untersucht habe, die Milchsäure und
die β -Oxypropionsäure oder Hydracrylsäure.

Tab. 33. Milchsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}(\text{OH})$.

1	2	1,317	1,316	1,317	8,3615	0,1681
2	4	1,938	1,940	1,939	8,5296	0,1557
3	8	2,765	2,782	2,774	8,6853	0,1506
4	16	3,916	3,926	3,921	8,8359	0,1468
5	32	5,480	5,498	5,489	8,9827	0,1439
6	64	7,618	7,630	7,624	9,1266	0,1435
7	128	—	10,55	10,55	9,2701	0,1401
8	256	14,40	14,43	14,42	9,4102	0,1397
9	512	19,55	19,50	19,53	9,5499	0,1379
10	1024	26,01	25,94	25,98	9,6878	0,1374
11	2048	33,62	33,92	33,77	9,8252	0,1596
12	4096	44,00	44,00	44,00	9,9848	

Milchsäure ist um ein Geringes schwächer als Glycol-
säure, übertrifft aber die β -Jodpropionsäure.

Die β -Oxypropionsäure habe ich aus β -Jodpropionsäure
durch gelindes Erwärmen mit Silberoxyd bis zur Entfernung
des Jods, und Ausfällung des gelösten Silbers mit Schwefel-
wasserstoff dargestellt. Sie erweist sich sehr viel selwächer,
als die isomere Milchsäure.

Tab. 34. β -Oxypropionsäure, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

2	4	0,896	0,895	0,896	8,1942	0,1600
3	8	1,296	1,294	1,295	8,3542	0,1562
4	16	1,855	1,855	1,855	8,5104	0,1509
5	32	2,620	2,630	2,625	8,6618	0,1490
6	64	3,694	3,700	3,697	8,8103	0,1461
7	128	5,158	5,178	5,168	8,9564	0,1439
8	256	7,160	7,202	7,151	9,1003	0,1438
9	512	9,920	9,980	9,950	9,2441	0,1396
10	1024	13,56	13,64	13,60	9,3837	0,1363
11	2048	18,30	18,34	18,32	9,5200	0,1367
12	4096	24,40	—	24,40	9,6567	

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich bereits auf die
Uebereinstimmung hingewiesen, in welcher die Unterschiede
zwischen den beiden Oxypropionsäuren mit den gebräuch-
lichen Annahmen über ihre Constitution stehen. Das Hydroxyl

an dem mit Carboxyl unmittelbar verbundenen Kohlenstoff übt naturgemäss eine stärkere Wirkung, als das „entferntere“, und es liegt nahe, dem letzteren, bisher wesentlich bildlich gebrauchten Ausdruck eine reale Bedeutung zuzuschreiben und die geringere Wirkung des Hydroxyls durch eine grössere räumliche Distanz zu erklären.

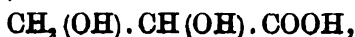
Im Anschluss an die Oxypropionsäuren soll hier noch die Trichlormilchsäure erwähnt werden. Sie war von Kahlbaum bezogen und gab folgende Zahlen:

Tab. 35. Trichlormilchsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

2	4	10,98	11,00	10,99	9,2883	0,1523
8	8	15,44	15,40	15,42	9,4406	0,1429
4	16	20,95	20,99	20,97	9,5885	0,1376
5	32	27,73	27,76	27,75	9,7211	0,1381
6	64	35,90	35,84	35,87	9,8592	0,1420
7	128	45,05	45,11	45,08	10,0012	0,1496
8	256	54,80	54,70	54,75	10,1508	0,1503
9	512	63,82	63,56	63,44	10,8011	0,1536
10	1024	70,64	70,68	70,66	10,4547	0,1415
11	2048	75,54	76,02	75,78	10,5962	—
12	4096	78,10	78,76	78,43	—	—

Bei Gelegenheit früherer Messungen ist bereits als bemerkenswerth hervorgehoben worden, dass der Einfluss, welchen die drei substituierenden Chloratome ausüben, viel stärker bei der Essigsäure als bei der Milchsäure ist. Auch hier zeigt sich der Einfluss der directen und der indirecten Bindung, oder der kleineren und grösseren Entfernung auf das Deutlichste.

25. Von zweifach hydroxylierten Propionsäuren sind zwei isomere bekannt, die Brenztraubensäure und die Glycerinsäure. Ersterer kommt die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ zu, sie ist α -Dioxypropionsäure oder deren Anhydrid, der anderen die Constitution



sie ist $\alpha\beta$ -Dioxypropionsäure. Die β -Dioxypropionsäure ist nicht bekannt.

Die Brenztraubensäure war von Kahlbaum bezogen.

Tab. 36. Brenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$.

1	2	6,456	6,428	6,442	9,0527	
2	4	9,060	9,046	9,058	9,2028	0,1496
3	8	12,48	12,42	12,48	9,3482	0,1409
4	16	16,70	16,70	16,70	9,4771	0,1339
5	32	22,03	22,07	22,05	9,6075	0,1304
6	64	28,52	28,52	28,52	9,7351	0,1276
7	128	35,77	36,23	36,00	9,8618	0,1262
8	256	48,66	48,92	48,79	9,9817	0,1204
9	512	51,14	51,56	51,35	10,0971	0,1154
10	1024	57,68	58,00	57,84	10,2015	0,1044
11	2048	62,46	62,56	62,51	10,2887	0,0822
12	4096	65,18	65,56	65,37	—	—

Die Differenzen der log. tang. erweisen sich ungewöhnlich klein und stark abnehmend. Es wäre denkbar, dass diese Eigenthümlichkeit mit der Eigenschaft der Brenztraubensäure, sich leicht zu anderen Verbindungen zu condensiren, im Zusammenhange steht.

Die Glycerinsäure war durch langsame Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure, vielfaches Umkrystallisiren des Bleisalzes und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff dargestellt worden.

Tab. 37. Glycerinsäure, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$.

1	2	1,693	1,695	1,694	8,4709	
2	4	2,457	2,452	2,455	8,6322	0,1613
3	8	3,488	3,514	3,501	8,7866	0,1544
4	16	4,900	4,960	4,930	8,9358	0,1492
5	32	6,856	6,880	6,868	9,0808	0,1450
6	64	9,502	9,542	9,522	9,2246	0,1438
7	128	13,14	13,14	13,14	9,3682	0,1436
8	256	17,89	17,90	17,90	9,5092	0,1410
9	512	24,10	24,11	24,11	9,6508	0,1416
10	1024	31,90	31,77	31,84	9,7931	0,1423
11	2048	41,10	40,98	41,04	9,9393	0,1467
12	4096	50,92	51,00	50,96	10,0910	0,1512

Die Glycerinsäure, welche eine recht beständige Verbindung ist, zeigt sehr regelmässige Differenzen. Sie ist sehr viel schwächer als Brenztraubensäure, dagegen stärker als Milchsäure sowohl, wie auch als β -Oxypropionsäure.

26. Ganz ähnliche Beziehungen wie zwischen den beiden Oxypropionsäuren haben sich bei der α - und β -Oxybuttersäure ergeben. Erstere¹⁾ wurde durch Bromiren von Buttersäure, Zersetzen mit Natronlauge, Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether, Darstellung und Krystallisation des Zinksalzes und Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff gewonnen; sie ergab folgende Zahlen:

Tab. 38. α -Oxybuttersäure, $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH(OH).COOH}$.

1	2	1,018	1,017	1,018	8,2497	0,1500
2	4	1,487	1,439	1,488	8,3997	0,1558
3	8	2,057	2,059	2,058	8,5555	0,1443
4	16	2,868	2,868	2,868	8,6993	0,1426
5	32	3,968	3,990	3,979	8,8424	0,1366
6	64	5,484	5,452	5,443	8,9790	0,1368
7	128	7,414	7,464	7,489	9,1158	0,1327
8	256	10,02	10,08	10,05	9,2485	0,1285
9	512	13,35	13,44	13,40	9,3770	0,1246
10	1024	17,50	17,71	17,61	9,5016	0,1197
11	2048	22,61	22,77	22,69	9,6213	—
12	4096	28,05	28,60	28,33	—	—

Wie zu erwarten, ist die α -Oxybuttersäure erheblich stärker als die Buttersäure, dagegen schwächer als die Milchsäure.

Die isomere β -Verbindung habe ich nach den Angaben von Wislicenus durch Reduction von Acetessigäther mit Natriumamalgam, Krystallisiren des Natriumsalzes aus Alkohol, Zerlegen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Tab. 39. β -Oxybuttersäure, $\text{CH}_3\text{.CH(OH).CH}_2\text{.COOH}$.

2	4	1,307	1,306	1,307	8,3582	0,1274
3	8	1,750	1,754	1,752	8,4856	0,1280
4	16	2,349	2,355	2,352	8,6136	0,1251
5	32	3,131	3,140	3,136	8,7387	0,1299
6	64	4,214	4,235	4,225	8,8685	0,1291
7	128	5,674	5,684	5,679	8,9976	0,1333
8	256	7,680	7,718	7,699	9,1909	0,1358
9	512	10,46	10,48	10,47	9,2667	0,1359
10	1024	14,16	14,19	14,18	9,4026	0,1373
11	2048	19,04	19,19	19,12	9,5399	0,1337
12	4096	25,26	25,43	25,35	9,6756	—

¹⁾ Von H. Tyborowski dargestellt.

In Folge der entfernteren Stellung des Hydroxyls ist dessen Einfluss wiederum deutlich vermindert, doch ist der Unterschied nicht so gross, wie bei den entsprechenden Derivaten der Propionsäure. Auch fallen die kleinen Werthe der Differenzen auf, die den Verdacht erwecken, als sei die Säure mit geringen Mengen einer besser leitenden verunreinigt. Ich habe mir noch nicht die Zeit genommen, neue Präparate darzustellen, da die Hauptsache, die geringere Leitfähigkeit der β - gegenüber der α -Säure, erwiesen ist, und wenn der Verdacht begründet ist, der Unterschied sich nur in demselben Sinne vergrössern kann.

Die γ -Oxybuttersäure habe ich noch nicht darstellen und untersuchen können.

Isomer mit den vorgenannten Stoffen ist endlich noch die Oxyisobuttersäure, gleichfalls ein α -Derivat. Ich untersuchte ein von Kahlbaum bezogenes krystallisirtes Präparat.

Tab. 40. Oxyisobuttersäure.

1	2	1,405	1,405	1,405	8,8896	
2	4	1,978	1,976	1,977	8,5380	0,1484
3	8	2,718	2,718	2,718	8,6765	0,1385
4	16	3,714	3,716	3,715	8,8124	0,1359
5	32	5,060	5,072	5,066	8,9477	0,1353
6	64	6,892	6,906	6,899	9,0828	0,1351
7	128	9,404	9,430	9,417	9,2197	0,1369
8	256	12,80	12,81	12,81	9,3568	0,1371
9	512	17,21	17,25	17,23	9,4915	0,1347
10	1024	22,99	22,99	22,99	9,6276	0,1361
11	2048	30,14	30,10	30,12	9,7635	0,1359
12	4096	38,15	38,10	38,13	9,8948	0,1318

Vergleicht man diese Zahlen mit denen der Milchsäure, so zeigen sie sich bei geringen Verdünnungen grösser, bei grösseren kleiner; es findet somit hier der seltene Fall statt, dass zwei Curven sich kreuzen. Ich halte mich nicht für berechtigt, Schlüsse aus dieser Thatsache zu ziehen, so lange ich sie nicht genauer untersucht habe. Bei der grossen Empfindlichkeit, welche schwache Säuren in Bezug auf ihre Leitfähigkeit gegen Spuren von Verunreinigungen durch stärkere zeigen, und bei der Schwierigkeit, gerade die vorliegen-

den Säuren sicher im Zustande vollkommener Reinheit zu erlangen, muss die Feststellung seiner Unterschiede einer besonderen Untersuchung vorbehalten werden.

27. Durch den Eintritt von Alkoholradikalen für den Hydroxylwasserstoff der Oxysäuren entstehen Aethersäuren, von denen ich zwei von der Glycolsäure sich ableitende untersucht habe; sie waren durch Einwirkung von Natrium-methylat und -äthylat auf Monochloressigäther gewonnen worden.

Tab. 41. Methyloessigsäure, $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)\cdot\text{COOH}$.

1	2	2,088	2,048	2,041	8,5519	0,1658
2	4	2,982	2,988	2,985	8,7172	0,1561
3	8	4,269	4,274	4,272	8,8733	0,1453
4	16	5,960	5,956	5,958	9,0186	0,1448
5	32	8,300	8,276	8,288	9,1634	0,1396
6	64	11,37	11,35	11,36	9,3030	0,1382
7	128	15,44	15,43	15,44	9,4412	0,1373
8	256	20,76	20,74	20,75	9,5785	0,1380
9	512	27,50	27,50	27,50	9,7165	0,1389
10	1024	35,70	35,55	35,63	9,8554	0,1442
11	2048	45,12	44,82	44,97	9,9996	0,1441
12	4096	54,28	54,34	54,31	10,1437	

Wie schon früher bemerkt, ist Methoxylessigsäure oder kürzer Methyloessigsäure stärker als die isomere Milchsäure, dazu auch stärker als die Glycolsäure. Man darf vermuthen, dass ähnliche Gründe hier wirksam sind, wie bei der Schwächung der Phosphorsäure gegenüber der phosphorigen; in beiden Fällen ist diejenige Säure die schwächere, welche mehr vertretbare Wasserstoffatome enthält. Ein Unterschied liegt darin, dass in einem Falle Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt ist, im anderen durch Methoxyl.

Tab. 42. Aethyloessigsäure, $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

1	2	1,583	1,581	1,582	8,4412	0,1815
2	4	2,404	2,400	2,402	8,6227	0,1623
3	8	3,494	3,482	3,486	8,7850	0,1538
4	16	4,965	4,962	4,964	8,9389	0,1466
5	32	6,944	6,944	6,944	9,0856	0,1443
6	64	9,638	9,632	9,635	9,2299	0,1403
7	128	13,23	13,17	13,20	9,3702	0,1411
8	256	17,97	17,99	17,98	9,5113	0,1412
9	512	24,28	24,09	24,19	9,6525	0,1353
10	1024	31,62	31,44	31,53	9,7878	0,1501
11	2048	41,63	40,22	40,92	9,9379	0,1409
12	4096	50,74	49,60	50,17	10,0788	

Der Eintritt des Aethyls an der Stelle von Methyl hat die Leitfähigkeit herabgedrückt, doch ist die Säure der Glycolsäure immer noch überlegen. Die Differenzen sind auffällig gross.

28. Endlich sollen hier zwei Säuren erwähnt werden, welche, obwohl zweibasisch, sich den vorbesprochenen Stoffen am bequemsten anschliessen: Diglycolsäure und Thiodiglycolsäure. Erstere habe ich durch Kochen von Monochloressigsäure mit Barytwasser gewonnen; diglycolsaurer Baryt fällt als nahezu unlösliches schweres Pulver aus, welches sich leicht reinigen lässt.

Tab. 43. Diglycolsäure, $\text{O}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

2	4	4,996	4,995	4,996	8,9416	0,1550
3	8	7,120	7,120	7,120	9,0966	0,1479
4	16	9,960	9,958	9,959	9,2445	0,1451
5	32	—	13,78	13,78	9,3896	0,1447
6	64	18,90	18,87	18,89	9,5343	0,1419
7	128	25,38	25,43	25,38	9,6762	0,1459
8	256	33,53	33,63	33,58	9,8221	0,1565
9	512	43,60	43,58	43,59	9,9786	0,1781
10	1024	55,08	55,16	55,12	10,1567	0,2371
11	2048	67,94	68,08	68,01	10,3938	—
12	4096	81,36	81,40	81,38	—	—
13	8192	95,58	95,32	95,45	—	—

Es ist schon früher betont worden, dass Diglycolsäure nicht nur dem Molekular- sondern auch dem Aequivalent-

gewicht nach stärker ist als Glycolsäure, was sich durch die gemeinsame Wirkung der beiden negativen Gruppen erklärt. Aus den Differenzen sieht man, dass erst bei etwa 256 L. das Wasserstoffatom des zweiten Carboxyls merklich mitwirkt; darüber hinaus macht sich die zweibasische Natur der Säure deutlich geltend.

Die der Diglycolsäure analoge Thiodiglycolsäure stellte ich aus Monochloressigsäure und Schwefelnatrium her und isolirte sie durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether.

Tab. 44. Thiodiglycolsäure, $S(CH_2 \cdot COOH)_2$.

3	8	6,236	6,192	6,214	9,0370	
4	16	8,600	8,614	8,607	9,1800	0,1430
5	32	11,71	11,74	11,73	9,3173	0,1373
6	64	15,85	15,81	15,83	9,4526	0,1353
7	128	21,30	21,19	21,25	9,5898	0,1372
8	256	28,29	28,15	28,22	9,7297	0,1399
9	511	37,18	36,98	37,08	9,8784	0,1487
10	1024	47,89	47,71	47,85	10,0433	0,1649
11	2048	60,18	59,86	60,02	10,2389	0,1956
12	4096	73,96	73,56	73,76	—	—

Gegen meine Erwartung hat sich die Thiodiglycolsäure schwächer erwiesen als die Diglycolsäure, obwohl im Allgemeinen Schwefel negativer ist als Sauerstoff. Da mir zur Zeit kein weiteres Vergleichsmaterial zu Gebote steht, so bin ich nicht in der Lage, diese Anomalie aufzuklären.

VI. Oxalsäure und ihre Homologen.

29. Ueber Oxalsäure und Malonsäure habe ich die ausführlichen Zahlen schon früher mitgetheilt; zum Zwecke weiterer Vergleiche stelle ich die Mittelwerthe nochmals zusammen.

Tab. 45.

		Oxalsäure.	Malonsäure.
1	2	28,17	4,48
2	4	35,82	6,34
3	8	44,12	8,87
4	16	52,8	12,15
5	32	61,4	16,57

		Oxalsäure.	Malonsäure.
6	64	69,0	22,27
7	128	75,1	29,44
8	256	79,8	37,74
9	512	83,6	47,11
10	1024	87,8	56,89
11	2048	92,0	64,69
12	4096	98,7	71,07
13	8192	118,5	75,98

An diese beiden Stoffe schliessen sich zahlreiche homologe Verbindungen, über welche nachstehende Messungen gemacht sind.

Tab. 46. Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$.

1	2	0,879	0,878	0,879	8,1859	0,1697
2	4	1,292	1,306	1,299	8,3556	0,1573
3	8	1,865	1,867	1,866	8,5129	0,1519
4	16	2,649	2,642	2,646	8,6648	0,1482
5	32	3,718	3,721	3,720	8,8130	0,1473
6	64	5,220	5,210	5,215	8,9603	0,1452
7	128	7,270	7,268	7,266	9,1055	0,1422
8	256	10,02	10,04	10,03	9,2477	0,1426
9	512	13,80	13,79	13,80	9,3903	0,1420
10	1024	18,87	18,75	18,81	9,5328	0,1431
11	2048	25,86	25,31	25,34	9,6754	0,1428
12	4096	33,33	33,41	33,37	9,8186	0,1456
13	8192	43,21	42,06	42,64	9,9642	

Die Bernsteinsäure zeigt sehr regelmässige Differenzen, welche zeigen, dass sie nach dem Schema $C_2H_4 \begin{matrix} COOH \\ COO \end{matrix} \Bigg| H$ elektrolysiert wird, denn versucht man die Zahlen durch Division mit zwei auf das Aequivalent zu berechnen, so verschwindet die Gesetzmässigkeit vollständig.

Durch die Reaktionsgeschwindigkeit war schon früher festgestellt worden, dass die gewöhnliche Brenzweinsäure, trotzdem sie CH_2 mehr enthält als Bernsteinsäure, doch stärker ist als diese. Die Leitfähigkeit steht damit im Einklang.

Das Präparat stammte von Kahlbaum und war aus Aether umkrystallisiert.

Tab. 47. Brenzweinsäure, $C_3H_3(CH_3).(COOH)_2$.

1	2	1,566	1,566	1,566	8,4367	
2	4	2,289	2,288	2,289	8,6017	0,1650
3	8	3,178	3,172	3,175	8,7441	0,1424
4	16	4,321	4,318	4,320	8,8782	0,1341
5	32	5,748	5,738	5,743	9,0025	0,1243
6	64	7,600	7,590	7,595	9,1250	0,1225
7	128	10,02	10,01	10,02	9,2472	0,1222
8	256	13,17	13,20	13,19	9,3699	0,1227
9	512	17,35	17,32	17,33	9,4942	0,1243
10	1024	22,76	22,71	22,74	9,6224	0,1282
11	2048	29,60	29,58	29,59	9,7542	0,1318
12	4096	37,44	37,29	37,37	9,8829	0,1287
13	8192	46,15	46,02	46,09	0,0165	0,1336

Die Differenzen sind ungewöhnlich klein, so dass die Bernsteinsäure der Brenzweinsäure mit steigender Verdünnung schnell näher kommt.

Die normale Brenzweinsäure oder Trimethyldicarbonsäure habe ich noch nicht darzustellen Zeit gehabt.

Isomer mit den beiden eben besprochenen Säuren sind die methyl- und äthylsubstituirten Malonsäuren. Dieselben sind von Herrn Stan. Prauss nach den Angaben von Conrad dargestellt worden und ergaben folgende Werthe.

Tab. 48. Methylmalonsäure, $CH(CH_3).(COOH)_2$.

3	8	6,690	6,690	6,690	9,0698	
4	16	9,352	9,352	9,352	9,2167	0,1474
5	32	12,92	12,90	12,91	9,3602	0,1485
6	64	17,50	17,46	17,48	9,4982	0,1380
7	128	23,43	23,43	23,43	9,6369	0,1387
8	256	30,79	30,79	30,79	9,7752	0,1888
9	512	39,61	39,70	39,66	9,9186	0,1434
10	1024	49,15	49,20	49,18	10,0636	0,1450
11	2048	58,34	58,32	58,33	10,2098	0,1462
12	4096	65,62	65,84	65,73	10,3459	0,1361

Tab. 49. Aethylmalonsäure, $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot(\text{COOH})_2$.

3	8	7,978	7,940	7,959	9,1455	0,1476
4	16	11,11	11,11	11,11	9,2931	0,1404
5	32	15,19	15,17	15,18	9,4335	0,1333
6	64	20,47	20,45	20,46	9,5718	0,1369
7	128	27,05	27,11	27,08	9,7087	0,1375
8	256	35,03	35,09	35,06	9,8462	0,1431
9	512	44,19	44,37	44,28	9,9891	0,1479
10	1024	53,74	54,04	53,89	10,1370	0,1465
11	2048	62,20	62,80	62,50	10,2835	0,1319
12	4096	68,70	69,26	68,98	10,4154	

Tab. 50. Dimethylmalonsäure, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot(\text{COOH})_2$.

3	8	6,228	6,218	6,223	9,0376	0,1498
4	16	8,738	8,766	8,752	9,1874	0,1453
5	32	12,14	12,14	12,14	9,3327	0,1414
6	64	16,60	16,58	16,59	9,4741	0,1406
7	128	22,40	22,37	22,39	9,6147	0,1395
8	256	29,63	29,54	29,59	9,7542	0,1424
9	512	38,35	38,12	38,24	9,8966	0,1474
10	1024	48,00	47,79	47,90	10,0440	0,1496
11	2048	57,52	57,22	57,37	10,1936	0,1503
12	4096	65,86	65,40	65,63	10,3439	

Die substituirten Malonsäuren sind sämmtlich schwächer als die Malonsäure selbst. Die der Bernsteinsäure isomere Methylmalonsäure ist erheblich stärker als erstere, wodurch eine von mir früher ausgesprochene Vermuthung bewahrt wird. Dieselbe wird aber von der Aethylmalonsäure merklich übertroffen, und die schwächste von den dreien ist die Dimethylmalonsäure. Das Verständniss dieser Verhältnisse macht Schwierigkeiten. Ich habe mir zwar eine Hypothese dafür gebildet, doch will ich zuerst reichlicheres Material zu ihrer Prüfung sammeln, bevor ich etwas darüber mittheile.

30. Von den höheren Homologen habe ich noch zwei von Schuchardt bezogene Säuren, Korksäure und Sebacin-säure untersucht.

Tab. 51. Korksäure, $C_8H_{12}(COOH)_2$.

7	128	5,043	5,036	5,040	8,9454	
8	256	6,986	6,986	6,986	9,0882	0,1428
9	512	9,600	9,638	9,619	9,2291	0,1409
10	1024	13,30	13,29	13,30	9,3736	0,1445
11	2048	18,12	18,19	18,16	9,5159	0,1423
12	4096	24,53	24,71	24,62	9,6611	0,1452
13	8192	32,68	32,68	32,68	9,8072	0,1461

Tab. 52. Sebacinsäure, $C_{18}H_{34}(COOH)_2$.

10	1024	12,89	12,85	12,87	9,3589	0,1515
11	2048	17,61	17,59	17,60	9,5104	0,1361
12	4096	23,95	23,85	23,90	9,6465	0,1447
13	8192	31,80	31,66	31,73	9,7912	

Beide Säuren sind vermuthlich die wahren Homologen der Bernsteinsäure. Sie sind schwächer als diese, und zwar ist die Sebacinsäure auch schwächer als die Korksäure. Der zunehmenden Trennung der beiden Carboxyle entspricht eine Abnahme ihrer gegenseitigen Beeinflussung; diese ist bei der Sebacinsäure schon so gering geworden, dass sie nicht viel besser als die einbasischen höheren Fettsäuren leitet.

Weiteres Material habe ich nicht zur Verfügung gehabt, so dass ich die interessante Frage, ob sich beim Aufsteigen in der homologen Reihe die Leitfähigkeiten ebenso wie die Schmelzpunkte, Löslichkeiten etc. durch die paare oder unpaare Zahl der Kohlenstoffatome bestimmt zeigen, nicht beantworten kann.

31. Die zahlreichen Derivate der vorgenannten Säuren habe ich nur unvollständig untersuchen können. Unter ihnen sind in erster Linie Aepfel- und Weinsäure zu nennen.

Aepfelsäure ist durch das Hydroxyl stärker als Bernsteinsäure geworden. Der Gang der Zahlen ist einigermaßen auffällig, denn die Differenzen der log. tang. sind zu Anfang ungewöhnlich gross; bei 16 bis 32 Lit. werden sie indessen normal, und erst bei sehr starker Verdünnung, 1024 Lit. und weiter, macht sich die zweibasische Natur der Säure in einem starken Anwachsen der Differenzen geltend.

Tab. 53. Aepfelsäure, $C_2H_3(OH).(COOH)_2$.

1	2	1,989	1,989	1,989	8,5407	0,1749
2	4	2,970	2,978	2,974	8,7156	0,1626
3	8	4,328	4,312	4,320	8,8782	0,1524
4	16	6,128	6,122	6,125	9,0308	0,1505
5	32	8,634	8,624	8,629	9,1811	0,1445
6	64	11,96	11,93	11,95	9,3256	0,1441
7	128	16,44	16,41	16,43	9,4697	0,1432
8	256	22,32	22,28	22,30	9,6129	0,1433
9	512	29,77	29,62	29,70	9,7562	0,1431
10	1024	39,01	38,47	38,74	9,9048	0,1691
11	2048	49,13	48,50	49,32	10,0734	0,1629
12	4096	60,64	59,10	59,87	10,2363	0,1947
13	8192	70,82	68,50	69,66	10,4310	

Tab. 54. Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2.(COOH)_2$.

1	2	3,454	3,470	3,462	8,7817	0,1646
2	4	5,056	5,044	5,050	8,9463	0,1507
3	8	7,130	7,122	7,126	9,0970	0,1472
4	16	9,960	9,944	9,952	9,2442	0,1421
5	32	13,66	13,69	13,68	9,3868	0,1432
6	64	18,70	18,89	18,70	9,5293	0,1406
7	128	25,03	25,11	25,07	9,6701	0,1449
8	256	33,10	33,20	33,15	9,8150	0,1554
9	512	43,02	43,07	43,05	9,9704	0,1757
10	1024	54,36	54,56	54,46	10,1461	0,2261
11	2048	66,98	67,02	67,00	10,3722	—
12	4096	80,16	80,48	80,32	—	—
13	8192	95,05	94,60	94,83	—	—

Die Säure ist durch den Eintritt des zweiten Hydroxyls erheblich stärker geworden; gleichzeitig tritt der Charakter der zweibasischen Säure scharf hervor, indem bei 8192 Lit. das Maximum der einbasischen Säuren überschritten ist.

Isomer mit der Weinsäure ist die Traubensäure. Dieselbe lässt sich durch Zusammenbringen concentrirter Lösungen von Rechts- und Linkswensäure erzeugen und durch Krystallisation ihres Natron-Ammoniaksalzes wieder in diese beiden optisch aktiven Bestandtheile spalten; in Folge dessen wird sie als eine Verbindung von gleichen Molekeln rechter und linker Säure angesehen. Diese Anschauung ist unzweifelhaft richtig, so lange es sich um die krystallisirte

Säure handelt, in wässriger Lösung ist jedoch die Traubensäure nichts als ein Gemenge von gleichen Antheilen rechter und linker Säure. Denn wenn in der Lösung beide Componenten verbunden wären, so müsste die Leitfähigkeit auf die Hälfte heruntergehen, da nur die Hälfte leitender Molekeln vorhanden wären. Nun findet sich diese aber vollkommen gleich der der Weinsäure, und zwar durch alle Verdünnungen hindurch.

Tab. 55. Traubensäure, $C_6H_2(OH)_2 \cdot (COOH)_2$.

2	4	5,060	5,074	5,067
3	8	7,144	7,140	7,142
4	16	9,980	9,920	9,925
5	32	13,68	13,64	13,66
6	64	18,66	18,66	18,66
7	128	25,13	25,08	25,11
8	256	33,30	33,19	33,25
9	512	43,43	43,09	43,26
10	1024	55,08	54,80	54,94
11	2048	67,54	67,26	67,40
12	4096	81,34	80,70	81,02

Die Versuchsreihen mit beiden Säuren sind zu Zeiten angestellt worden, die um zwei Monate auseinanderliegen. Trotzdem stimmen beide Reihen bis auf Bruchtheile eines Procents überein. Da sich nun a priori annehmen lässt, dass die Linkswensäure wie in allen Eigenschaften so auch in der Leitfähigkeit der rechten Säure völlig gleich ist, so lässt sich die Uebereinstimmung zwischen Wein- und Traubensäure wohl kaum anders erklären, als durch die oben gemachte Annahme, dass die wässrige Lösung derselben nicht mehr Traubensäure, sondern ein Gemenge beider Weinsäuren enthält.

32. Aus fast allen Kohlehydraten entstehen bei der Oxydation zwei Säuren $C_4H_8O_4 \cdot (COOH)_2$, Zuckersäure und Schleimsäure, welche sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Auch ihre Leitfähigkeit ist verschieden.

Zuckersäure war von Herrn J. Spohr nach den Angaben von Heintz dargestellt worden; sie ergab:

Tab. 56. Zuckersäure, $C_6H_{10}O_4(COOH)_2$.

4	16	8,864	8,840	8,852	9,1924	
5	32	12,14	12,14	12,14	9,3327	0,1405
6	64	16,55	16,50	16,53	9,4724	0,1397
7	128	22,33	22,29	22,31	9,6181	0,1407
8	256	29,78	29,68	29,73	9,7567	0,1436
9	512	38,98	38,90	38,94	9,9074	0,1507
10	1024	49,95	50,00	49,98	10,0759	0,1685
11	2048	62,26	62,40	62,33	10,2804	0,2045
12	4096	75,88	75,26	75,32	10,5818	0,3014
13	8192	87,64	87,40	87,52	—	—

Für die Zuckersäure nimmt man die Constitution $HOCO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ an, welche der der Weinsäure entspricht. Vergleicht man sie mit dieser, so findet man letztere etwas stärker. Die gegenseitige Unterstützung der näheren Carboxyle bei der Weinsäure würde also mehr austragen, als die Vermehrung der Hydroxylgruppen in der Zuckersäure.

Die Schleimsäure war von Kahlbaum bezogen und umkrystallisirt worden, doch scheint sie nicht ganz rein gewesen zu sein, wie aus den auffällig geringen Differenzen hervorgeht. Ich gebe daher die Zahlen mit Vorbehalt; die wahren Werthe werden etwas niedriger liegen.

Tab. 57. Schleimsäure, $C_6H_8O_4(COOH)_2$.

6	64	9,012	9,012	9,012	9,2003	0,1364
7	128	12,26	12,24	12,25	9,3367	0,1318
8	256	16,89	16,89	16,89	9,4685	0,1298
9	512	21,61	21,65	21,63	9,5983	0,1268
10	1024	28,07	27,86	27,97	9,7251	0,1250
11	2048	35,50	35,10	35,30	9,8501	0,1196
12	4096	43,38	42,61	43,00	10,9697	0,1091
13	8192	50,20	50,14	50,17	10,0788	

Die Leitfähigkeit der Schleimsäure ist sehr viel kleiner als die der isomeren Zuckersäure. Ueber ihre Constitution liegen keine motivirten Annahmen vor, auch wüsste ich nicht anzugeben, worauf die erhebliche Verkleinerung der Affinität der Zuckersäure gegenüber beruhen könnte.

VII. Aromatische Säuren.

33. Die Säuren der Benzolreihe bieten durch die zahlreichen Isomerieen, welche sich bei ihnen zeigen, ein ganz besonderes Interesse. Da sie fast alle in Wasser schwer löslich sind, so hat man nach den bisher geübten Methoden sie nicht bearbeiten können; erst die Messungen der Leitfähigkeit gewährt die Möglichkeit, ihre Affinitätsverhältnisse klar zu stellen. Ich habe, um die Untersuchung über ein möglichst grosses Intervall zu führen, häufig mit übersättigten Lösungen arbeiten müssen, indem ich annähernd gewogene Mengen der Säuren in einem Theile des zu ihrer Lösung bestimmten Wassers durch Erwärmen auflöste, die Lösung in das übrige Wasser goss und schnell filtrirte. Durch Titiren wurde dann der Gehalt ermittelt, und nachdem die Verdünnung durch entsprechenden Wasserzusatz auf die nächste Potenz von zwei gebracht war, wurden alsbald die Widerstandsbestimmungen ausgeführt. Am anderen Tage war aus solchen Lösungen meist ein Antheil der Säure auskrystallisirt.

Tab. 58. Benzoësäure, $C_6H_5.COOH$.

6	64	5,268	5,130	5,199	8,9590	0,1422
7	128	7,260	7,190	7,195	9,1012	0,1429
8	256	9,998	9,904	9,951	9,2441	0,1408
9	512	13,68	13,58	13,63	9,3847	0,1381
10	1024	18,48	18,37	18,48	9,5228	0,1379
11	2048	24,65	24,54	24,60	9,6607	0,1307
12	4096	31,73	31,75	31,74	9,7914	0,1250
13	8192	39,52	39,52	39,52	9,9164	

Die Benzoësäure steht zwischen Ameisensäure und Essigsäure; das Phenyl C_6H_5 hat also weniger basische, oder stärker saure Eigenschaften, als Methyl. Das stimmt mit dem später ausführlich zu belegenden Satze, dass durch den Austritt von Wasserstoff aus den Kohlenwasserstoffradikalen die sauren Eigenschaften gesteigert werden.

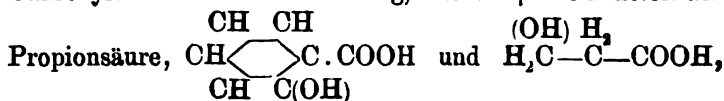
34. Von der Benzoësäure leiten sich durch einfache Substitution eines Wasserstoffatoms je drei isomere Verbindungen ab, deren Verschiedenheit man durch die Annahme

einer verschiedenen Stellung zwischen dem Substituenten und dem Carboxyl erklärt. Wenn man sich erinnert, dass bei den isomeren substituirten Propion- und Buttersäuren ein sehr ausgesprochener Einfluss der Stellung in dem von der Theorie bestimmten Sinne sich ergeben hatte, so liegt die Anwendung dieser Erfahrung auf die Derivate der Benzoesäure nahe. Ich gebe zunächst die Messungen an den drei Oxybenzoensäuren.

Tab. 59. Salicylsäure, $C_6H_4(OH).COOH$.

6	64	18,86	19,18	19,12	9,5399	
7	128	25,07	25,19	25,13	9,6712	0,1313
8	256	32,68	33,02	32,35	9,8017	0,1305
9	512	41,60	41,92	41,76	9,9508	0,1491
10	1024	51,02	51,42	51,22	9,0950	0,1442
11	3048	59,60	60,16	59,88	9,2365	0,1415
12	4096	66,40	66,84	66,62	9,3642	0,1277
13	8192	69,52	70,20	69,86	—	—

Der Einfluss des Hydroxyls in der Orthostellung auf die molekulare Leitfähigkeit ist ein sehr grosser; er ist verhältnissmässig stärker als der, den das Hydroxyl bei der Umwandlung von Essigsäure in Glycolsäure ausübt. Nach der gebräuchlichen Theorie der Benzolverbindungen ist diese starke Wirkung nicht ohne weiteres verständlich, denn wie die Formel zeigt, steht der Ortho-Kohlenstoff zu dem des Carboxyls in mittelbarer Bindung, wie der β -Kohlenstoff der



und übt trotzdem eine stärkere Wirkung aus, als selbst ein Eintritt von Hydroxyl an das unmittelbar gebundene Kohlenstoffatom der „geraden“ Kette. Es bieten sich zur Erklärung mancherlei Hypothesen dar, doch wird erst auf breiterer Grundlage eine solche Aussicht auf Erfolg haben können.

Tab. 60. Meta-Oxybenzoësäure, $C_6H_4OH.COOH$.

4	16	3,050	3,039	3,065	8,7273	
5	32	4,818	4,804	4,809	8,8771	0,1498
6	64	6,000	5,990	5,995	9,0212	0,1441
7	128	8,238	8,250	8,244	9,1610	0,1898
8	256	11,23	11,25	11,24	9,2983	0,1978
9	512	15,21	15,17	15,19	9,4388	0,1355
10	1024	20,30	20,88	20,34	9,5690	0,1352
11	2048	26,82	26,82	26,82	9,7038	0,1348
12	4096	34,33	34,83	34,83	9,8344	0,1306

Beim Vergleich mit der Benzoësäure sieht man, dass die Metastellung des Hydroxyls demselben nur einen sehr geringen Einfluss auf die Eigenschaften des Carboxyls gestattet; es hat allerdings eine Stärkung stattgefunden, aber nur in sehr kleinem Masse. Dabei verhält sich dies Hydroxyl auch anders als das der Salicylsäure; letztere kann man mit Phenolphtaleïn ohne Schwierigkeit titriren, während, wie schon Menschutkin fand, Meta- und ebenso Para-Oxybenzoësäure keinen scharfen Uebergang zeigt, sondern bis zur beginnenden Röthung mehr Barytwasser erfordert, als dem Aequivalent entspricht. Benutzt man indessen Ortho-nitrophenol als Indicator, so kann man beide Säuren ganz scharf titriren, offenbar weil das Hydroxyl des letzteren durch die nahe Nitrogruppe stärker saure Eigenschaften erlangt hat, als das Hydroxyl der Oxysäure besitzt. Der eigenthümliche Gegensatz indessen, in welchem die Salicylsäure in Bezug auf die Reaction mit Phenolphtaleïn mit ihren Isomeren steht, bleibt einstweilen unerklärt.

Tab. 61. Para-Oxybenzoësäure, $C_6H_4OH.COOH$.

5	32	2,390	2,387	2,389	8,8208	0,1509
6	64	3,377	3,380	3,379	8,7712	0,1502
7	128	4,765	4,775	4,770	8,9214	0,1449
8	256	6,630	6,660	6,645	9,0663	0,1485
9	512	9,208	9,208	9,208	9,2098	0,1431
10	1024	12,69	12,71	12,70	9,3529	0,1376
11	2048	17,15	17,22	17,19	9,4905	0,1329
12	4096	22,73	22,85	22,79	9,6234	0,1305
13	8192	29,52	29,62	29,57	9,7539	

Die Paraoxybenzoësäure (von Kahlbaum bezogen und

wiederholt umkrystallisirt) zeigt sich nicht nur schwächer als ihre Isomeren, sondern sogar schwächer als die Benzoëssäure selbst. Hier nehmen also die sauren Eigenschaften durch den Eintritt des sonst acidificirend wirkenden Hydroxyls ab. Dies Verhalten, so sehr es im ersten Augenblicke überrascht, steht doch nicht ohne Analogie da. Ich habe bei Gelegenheit der Säuren des Phosphors bereits darauf hingewiesen, dass dieselben mit zunehmendem Sauerstoffgehalt schwächer werden. Auch zeigt sich die Aehnlichkeit der Beziehungen zwischen unterphosphoriger und phosphoriger Säure einerseits, und zwischen Benzoëssäure und Paraoxybenzoëssäure andererseits in ihrem Verhalten beim Titriren mit Phenolphthaleïn, mit welchem die beiden Oxyssäuren keine scharfe Endreaction geben.

Die Thatsache, dass Paraoxybenzoëssäure schwächer ist als Benzoëssäure, scheint mir von grosser theoretischer Bedeutung zu sein. Sie beweist, dass die Affinität einer Säure, die man ja von jeher als „Resultirende“ der Wirkungen sämtlicher Atome in dem Punkte des gegen Metalle austauschbaren Wasserstoffatoms aufgefasst hat, eine Resultirende in einem engerem Sinne ist, als man bisher annehmen durfte. Denn wenn durch Zusammenwirkung zweier Componenten, welche beide für sich acidificirend wirken, eine Schwächung der Säure bewirkt wird, so ist das nicht anders denkbar, als wenn diese Componenten nicht bloss summatorischen oder „skalaren“ Charakter haben, sondern in ihrer Wirksamkeit noch von einem anderen Umstande ausser von ihrer absoluten Grösse abhängen. Die Componenten der chemischen Wirkung müssen den Charakter von gerichteten Grössen oder „Vectoren“ haben, damit die Summe oder Resultirende zweier derselben kleiner sein kann, als eine von ihnen. Dass aber eine derartige Erkenntniss von massgebender Bedeutung für eine künftige Theorie der Affinität von Verbindungen als Function ihrer Elemente sein wird, braucht nicht auseinandergesetzt zu werden.

35. Von weiteren Monosubstitutionsprodukten der Benzoëssäure habe ich die drei Nitro- und Chlorbenzoëssäuren, sowie zwei Brombenzoëssäuren untersucht

Tab. 62. Orthonitrobenzoësäure, $C_6H_4NO_2 \cdot COOH$.

5	32	29,30	29,22	29,26	9,7484	0,1347
6	64	37,36	37,40	37,38	9,8881	0,1307
7	128	45,82	46,00	45,91	10,0138	0,1304
8	256	54,22	54,46	54,34	10,1442	0,1442
9	512	61,60	61,92	61,76	10,2384	0,0890
10	1024	66,92	67,58	67,25	10,3774	—
11	2048	70,80	71,06	70,93	—	—
12	4096	72,50	72,80	72,65	—	—

Die benutzte Säure war durch Nitriren von Benzoësäure und partielle Krystallisation der Barytsalze gewonnen worden; zur Untersuchung gelangte ein Präparat aus grossen, honiggelben Krystallen des letzteren, welche frei von Isomeren waren. Orthonitrobenzoësäure erweist sich als sehr stark, sie übertrifft bei weitem die Salicylsäure, und ebenso, wie ich gleich vorausnehmen will, die Orthochlor- und Orthobrombenzoësäure, so dass von allen Substituenten Nitryl den grössten Einfluss ausübt.

Die gleichzeitig erhaltene Metasäure wurde durch mehrfaches Krystallisiren des Barytsalzes und sodann der freien Säure gereinigt und ergab:

Tab. 63. Metanitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2) \cdot COOH$.

6	64	11,21	11,17	11,19	9,2963	0,1411
7	128	15,35	15,27	15,31	9,4374	0,1429
8	256	20,89	20,77	20,83	9,5803	0,1397
9	512	27,76	27,62	27,69	9,7200	0,1379
10	1024	35,87	35,71	35,79	9,8579	0,1383
11	2048	44,80	44,70	44,75	9,9962	0,1327
12	4096	53,50	53,26	53,38	10,1289	—
13	8192	60,16	59,40	59,78	—	—

Wie bei den hydroxylirten Benzoësäuren erweist sich der Einfluss des Nitryls von der Metastellung aus als viel kleiner als von der Orthostellung aus; dabei ist die m-Nitrobenzoësäure stärker als die m-Oxxbenzoësäure, wie die o-Nitrobenzoësäure die Salicylsäure übertrifft. Dagegen zeigt sich an der p-Nitrobenzoësäure diese Analogie nicht mehr.

Tab. 64. Paranitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2).COOH$.

9	512	29,00	28,88	28,94	9,7427	
10	1024	37,05	37,18	37,12	9,8790	0,1363
11	2048	45,85	45,81	45,83	10,0126	0,1336
12	4096	54,40	54,72	54,56	10,1477	0,1351
13	8192	60,20	60,30	60,25	—	—

Die Säure war aus p-Nitrotoluol durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewonnen worden. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit konnte ich erst Lösungen von 512 Lit. ab beobachten, deren Gehalt nicht ganz 0,03% betrug. Unter solchen Umständen wird auch die Gehaltsbestimmung durch Titriren etwas unsicherer.

Aus den erhaltenen Zahlen ersieht man, dass die p-Nitrobenzoësäure um ein Geringes stärker ist als die Metasäure. Da mir dies Ergebniss befremdlich erschien, so habe ich wiederholt Präparate von verschiedener Darstellung und nach mehrfachen Krystallisationen untersucht, ohne indessen wesentlich andere Werthe zu finden. So erhielt ich folgende Werthe für neue Präparate von m-Nitrobenzoësäure, von denen I dreimal, II sechsmal umkrystallisirt war.

Tab. 65. Metanitrobenzoësäure.

		I.	II.
6	64	11,82	11,29
7	128	15,53	15,49
8	256	21,08	21,08
9	512	27,90	28,00
10	1024	35,91	36,18
11	2048	45,03	45,27
12	4096	53,60	53,72

Gegen die Zahlen der Tab. 63 zeigt sich bei den neuen Messungen kein erheblicher Unterschied. Ebendasselbe gilt für weitere Messungen an der Parasäure.

Tab. 66. Paranitrobenzoësäure.

9	512	29,20	29,20
10	1024	37,50	37,54
11	2048	46,50	46,47
12	4096	54,90	54,87

Die Messungen sind zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Präparaten und mit z. Th. verschiedenen Apparaten gemacht worden; sie zeigen, dass die Unterschiede solcher unabhängiger Bestimmungen nicht viel über ein Procent hinausgehen.

36. Orthochlorbenzoësäure wurde theils aus Salicylsäure mit Phosphorpentachlorid, theils durch Oxydation von Chlortoluol mit Kaliumpermanganat dargestellt; beide Präparate gaben so nahestehende Zahlen, dass ich, um Raum zu sparen, nur die Messungen an ersterem mittheile.

Tab. 67. Orthochlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.COOH$.

7	128	27,68	27,60	67,62	9,7187
8	256	35,54	35,54	35,54	9,8539
9	512	44,70	44,70	44,70	9,9955
10	1024	53,96	53,72	53,84	10,1362
11	2040	62,06	61,70	61,88	10,2721
12	4096	67,53	67,32	67,45	—

Metachlorbenzoësäure habe ich durch Einwirkung von chlorsaurem Kali auf eine heisse Lösung von Benzoësäure in Salzsäure und vielfaches Umkrystallisiren, bis der Schmelzpunkt vollkommen constant war, gewonnen. Parachlorbenzoësäure entstand in reichlichen Mengen neben der Orthoverbindung bei der Oxydation von gewöhnlichem Chlortoluol mit Kaliumpermanganat.

Tab. 68. Metachlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.COOH$.

8	256	15,18	15,08	15,13	9,4320	0,1982
9	512	20,44	20,34	20,39	9,5702	0,1362
10	1024	27,04	26,88	20,96	9,7064	0,1374
11	2048	35,00	34,82	34,91	9,8438	0,1357
12	4096	43,70	43,60	43,65	9,9795	

Von der Parachlorbenzoësäure konnten ihrer Schwerlöslichkeit wegen nur Lösungen von 2048 und 4096 untersucht werden, einem Gehalt von weniger als $\frac{1}{100}$ Proc. entsprechend. Da die Titration so verdünnter Lösungen nicht sehr genau ausfallen kann, habe ich dieselbe wiederholt an neu dargestellten Lösungen ausgeführt; die Resultate stimmten über Erwarten.

Tab. 69. Parachlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.COOH$.

11	2048	29,73	29,55	29,64	9,7551	0,1271
12	4096	37,32	37,32	37,32	9,8822	

Andere Lösung:

11	2048	29,80	29,43	29,39	9,7577	0,1327
12	4096	37,40	37,40	37,40	9,9834	

Während die Paranitrobenzoësäure um ein Geringes stärker ist als die Metaverbindung, erweist sich das Verhältniss bei den entsprechenden Chlorverbindungen umgekehrt: die Parasäure ist die schwächste, wie bei den Oxyverbindungen.

37. Von den Monobrombenzoësäuren habe ich nur die Ortho- und die Metaverbindung untersuchen können, da die Parasäure in Wasser fast völlig unlöslich ist. Erstere war durch Oxydation von flüssigem Bromtoluol mit Salpetersäure und nachfolgende Reinigung nach der von Zincke angegebenen Weise von Hrn. J. Spohr dargestellt worden, die Metaverbindung habe ich durch Einwirkung von Brom auf Benzoësäure bei 140° im Rohr gewonnen.

Tab. 70. Orthobrombenzoësäure, $C_6H_4Br.COOH$.

7	128	30,46	30,44	30,45	9,7693	0,1374
8	256	38,91	38,87	38,89	9,9067	
9	512	47,92	47,98	47,95	10,0448	0,1381
10	1024	56,68	56,76	56,72	10,1829	
11	2048	63,92	64,18	64,05	10,3129	0,1300
12	4096	69,20	69,46	69,33	—	

Es war mir auffällig, dass die Bromverbindung sich nicht unbedeutend stärker zeigte, als die correspondirende Chlorverbindung. Ich untersuchte deshalb ein zweites Präparat, welches von Hrn. Tyborowski aus einer anderen Probe von flüssigem Bromtoluol durch Kaliumpermanganat dargestellt war.

Tab. 71. Orthobrombenzoësäure, $C_6H_4Br.COOH$.

7	128	30,13	30,11	30,12	9,7635	0,1402
8	256	38,60	38,73	38,67	9,9033	
9	512	47,80	47,95	47,88	10,0437	0,1438
10	1024	56,95	57,05	57,00	10,1875	
11	2048	64,86	64,58	64,47	10,3209	0,1334
12	4096	70,04	70,00	70,02	—	

Die Zahlen haben sich nicht wesentlich geändert.

Tab. 72. Metabrombenzoësäure, $C_6H_4Br.COOH$.

9	512	20,08	20,10	20,09	9,5632	
10	1024	26,48	26,50	26,49	9,8976	0,1344
11	2048	34,33	34,39	34,36	9,8347	0,1371
12	4096	42,87	42,90	42,89	9,9680	0,1393

Die Werthe stehen denen der Metachlorbenzoësäure etwas nach, doch so wenig, dass man den Unterschied nicht mit Sicherheit als wesentlich ansprechen kann.

38. Ich hatte gehofft, durch die Bestimmung der Affinitätsgrössen der substituirten Benzoësäuren Anhaltspunkte für die Constitution der Benzolverbindungen zu erlangen, indem ich unter Benutzung der an den isomeren Oxypropion- und Oxybuttersäuren gemachten Erfahrungen aus der Grösse des vom Substituenten ausgeübten Einflusses einen Schluss auf die engere oder weitere Beziehung zwischen diesem und dem Carboxyl zu ziehen gedachte. Ein ganz unzweideutiges Ergebniss haben die Orthoverbindungen geliefert: bei ihnen ist der Einfluss des substituirten Atoms stets am schärfsten ausgeprägt, die Orthostellung stellt also im Einklange mit den herrschenden Theorien die nächste und unmittelbarste Beziehung am Benzolkern dar.

Unklarer sind die Ergebnisse in Bezug auf die Meta- und Parastellung. Die merkwürdige Thatsache, dass der Eintritt von Hydroxyl in die letztere die sauren Eigenschaften der Benzoësäure verringert, ist bereits oben besprochen worden. Chlor wirkt von derselben Stelle aus sehr wenig verstärkend, in der Metastellung ist der Einfluss deutlich gesteigert. Nitryl endlich giebt endlich von beiden Stellen aus fast denselben Einfluss, doch erweist sich die Paraverbindung als etwas stärker.

Bei dieser Lage der Sache ist die Beschaffung weiteren Untersuchungsmaterials in hohem Masse wünschenswerth. Ich habe von hierhergehörigen Substanzen noch folgende untersucht:

Tab. 73.

Metaamidobenzolsulfonsäure, $C_6H_4NH_2 \cdot SO_2OH$.

4	16	4,542	4,560	4,551	8,9009	
5	32	6,274	6,240	6,257	9,0400	0,1391
6	64	8,638	8,612	8,625	9,1809	0,1409
7	128	11,82	11,84	11,83	9,3211	0,1402
8	256	16,15	16,10	16,13	9,4612	0,1401
9	512	21,73	21,65	21,69	9,5996	0,1384
10	1024	28,67	28,56	28,62	9,7369	0,1373
11	2048	36,78	36,60	36,69	9,8722	0,1353
12	4096	45,62	45,06	45,34	10,0052	0,1330

Die Säure war aus m-Nitrobenzolsulfonsäure, die nach den Angaben von Limpricht gereinigt war, gewonnen worden. Sie färbte sich in Berührung mit den platinirten Elektroden zuerst gelblich; dieser Einfluss verschwand, als die Lösung erneuert wurde.

Die Benzolsulfonsäure, welche zu den sehr starken gehört, hat durch den Eintritt des Amids eine sehr erhebliche Schwächung erfahren. Tritt das Amid in die Parastellung zum Schwefelsäurerest, so findet gleichfalls eine Schwächung, aber in viel geringerem Grade, statt. Die untersuchte Sulfanilsäure war durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Anilin gewonnen worden und durch vielfache Krystallisation gereinigt.

Tab. 74.

Paraamidobenzolsulfonsäure, $C_6H_4NH_2 \cdot SO_2OH$.

5	32	10,74	10,84	10,79	9,2801	0,1363
6	64	14,62	14,61	14,62	9,4164	0,1404
7	128	19,82	19,82	19,82	9,5568	0,1383
8	256	26,32	26,40	26,36	9,6951	0,1352
9	512	34,16	34,00	34,08	9,8303	0,1395
10	1024	43,11	42,91	43,01	9,9698	0,1363
11	2048	51,90	51,96	51,98	10,1061	0,1265
12	4096	59,72	59,60	59,66	10,2326	

Während eine Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl, Chlor, Brom und Nitryl die sauren Eigenschaften im Allgemeinen steigert, wirkt Amid im entgegengesetzten Sinne. Es ist also zu erwarten, dass o-Amidobenzolsulfon-

säure die schwächste der drei Isomeren ist. Ich habe dieselbe leider bisher nicht untersuchen können, da sie ziemlich schwierig zu beschaffen ist. Was die beiden anderen betrifft, so erweist sich auch hier die Parastellung als der Punkt des geringsten Einflusses.

39. Ferner habe ich die drei isomeren Nitrophenole der Untersuchung unterzogen. Die Ortho- und Paraverbindung waren durch Nitriren von Phenol dargestellt, durch Destillation mit Dampf getrennt und durch Krystallisation gereinigt worden. Metanitrophenol gewann ich aus Metadinitrobenzol durch Ueberführen in m-Nitranilin und Zersetzen des letzteren mit salpetrigsäurem Kali in verdünnter schwefelsaurer Lösung nach den Angaben von Bantlin.

Sämmtliche einfach nitrirten Phenole erwiesen sich als sehr schwache Säuren, so dass sie die Leitfähigkeit des Wassers nur wenig erhöhten. Die Zahlen sind deshalb nicht als absolute Werthe zu benutzen, wohl aber geben sie die Unterschiede der molekularen Leitfähigkeit richtig wieder.

Tab. 75. Orthonitrophenol, $C_6H_4(NO_2).OH$.

7	128	0,87	0,88	0,88
8	256	0,99	1,05	1,02
9	512	1,22	1,26	1,24

Tab. 76. Metanitrophenol, $C_6H_4(NO_2).OH$.

5	32	0,140	0,142	0,141
6	64	0,166	0,170	0,168
7	128	0,211	0,216	0,214

Tab. 77. Paranitrophenol, $C_6H_4(NO_2).OH$.

4	16	0,139	0,138	0,136	0,138
5	32	0,178	0,177	0,176	0,177
6	64	0,237	0,233	0,233	0,234
7	128	0,319	0,315	0,313	0,316

Die drei Isomeren erweisen sich als ziemlich verschiedenen; die Orthoverbindung ist wie immer die stärkste, alsdann folgt Para- und schliesslich Metanitrophenol. Die Reihenfolge ist dieselbe, wie bei den Nitrobenzoesäuren. Wir finden wiederum, dass Nitryl stärker von der

Para- als von der Metastelle aus wirkt, während es bei den anderen Substituenten umgekehrt ist.

Auch auf andere Weise zeigt sich m-Nitrophenol als die schwächste Säure unter den Isomeren. Wenn man Lösungen derselben mit Phenolphthalein und Barytwasser versetzt, so färben sie sich dunkelgelb, doch kann man bei der Ortho- und der Paraverbindung das erste Auftreten der rothen Färbung ganz gut erkennen. Metanitrophenol lässt sich dagegen auf diese Weise nicht titriren, denn die Rothfärbung tritt allmählich ohne scharfen Uebergang ein.

40. Durch den Eintritt eines zweiten Nitryls werden die sauren Eigenschaften sehr erheblich gestärkt. Ich habe von den zahlreichen isomeren Dinitrophenolen nur das „gewöhnliche“, beim direkten Nitriren entstehende o-p-Dinitrophenol untersucht.

Tab. 78. o-p-Dinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_2.OH$.

8	256	10,95	10,95	10,95	9,2866	0,1270
9	512	14,50	14,56	14,53	9,4136	0,1329
10	1024	19,35	19,42	19,39	9,5465	0,1277
11	2048	25,28	25,28	25,28	9,6742	—
12	4096	31,51	31,48	31,47	—	—

Das Endprodukt der direkten Nitrirung des Phenols ist das o-p-o-Trinitrophenol, die Pikrinsäure. Dieselbe erweist sich als kräftige Säure, welche den starken Mineralsäuren wenig nachsteht.

Tab. 79. Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

6	64	77,3	76,6	77,0
7	128	78,3	78,3	78,3
8	256	79,7	79,7	79,7
9	512	80,2	80,3	80,3
10	1024	80,4	80,6	80,5
11	2048	80,0	80,6	80,3
12	4096	78,8	79,4	79,1

Die Zahlen erreichen ein Maximum 80,5, welches um etwa 10% unter dem gewöhnlichen Maximum der starken Säuren bleibt. Ob dies der Pikrinsäure eigenthümlich ist, oder durch den Gehalt meines Präparates, welches umkrystal-

lisirtes Handelsprodukt war, an Dinitrophenol veranlasst, habe ich noch nicht näher untersucht.

41. Bei Gelegenheit der Methyloessigsäure habe ich die unerwartete Thatsache hervorgehoben, dass der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs der Oxyessigsäure durch Methyl eine weitere Steigerung der sauren Eigenschaften mit sich bringt, nachdem eine solche durch den Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl in der Essigsäure stattgefunden hat. Ferner ist oben dargelegt worden, dass die Paraoxybenzoësäure schwächer ist als die Benzoësäure. Ersetzt man den Hydroxylwasserstoff der Paraoxybenzoësäure durch Methyl, so resultirt die Anissäure. Das Präparat stammte von Schuchardt.

Tab. 80. Anissäure, $C_6H_4(OCH_3).COOH$.

8	256	5,000	4,992	4,996	8,9416	
9	512	6,887	6,871	6,879	9,0815	0,1399
10	1024	9,280	9,292	9,286	9,2135	0,1320
11	2048	12,32	12,33	12,33	9,3396	0,1261
12	4096	15,70	15,80	15,75	—	—

Die Para-Methylobenzoësäure erweist sich nicht nur schwächer als Benzoësäure, sondern auch schwächer als p-Oxybenzoësäure. Zum Verständniss dieses Ergebnisses ist erforderlich, die Verhältnisse der isomeren Ortho- und Meta-Verbindung zu kennen; ich habe bisher nicht Zeit gefunden, die Präparate herzustellen.

Abgesehen von diesen Isomeren haben noch zwei andere Säuren die Zusammensetzung der Anissäure, aber eine ganz andere Constitution: die Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).COOH$ und die Phenylloessigsäure $C_6H_5.O.CH_2.COOH$. Ich habe beide untersucht; zum Vergleich theile ich dazu die Zahlen für die Stammsubstanz der Mandelsäure, die α -Toluylsäure oder Phenylloessigsäure, $C_6H_5.CH_2.COOH$, mit.

Die α -Toluylsäure stammte von Schuchardt.

Tab. 81. α -Toluylsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

5	32	3,513	3,513	3,513	8,7881	
6	64	4,835	4,835	4,835	8,9273	0,1392
7	128	6,624	6,624	6,624	9,0649	0,1376
8	256	9,104	9,100	9,102	9,2047	0,1398
9	512	12,40	12,41	12,41	9,3425	0,1378
10	1024	16,79	16,75	16,77	9,4791	0,1366
11	2048	22,22	22,42	22,32	9,6134	0,1343
12	4096	28,92	29,08	28,98	9,7434	0,1300

Die Phenyllessigsäure ist stärker als Essigsäure infolge des negativen Radikals Phenyl, und auch stärker, als die nächst homologe Verbindung, die Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure, für welche ich weiter unten das Zahlenmaterial mittheilen werde. Dagegen ist sie schwächer als Benzoësäure, weil das negative Phenyl vom Carboxyl durch CH_2 getrennt ist, während beide in der Benzoësäure unmittelbar verbunden sind. Sie wird vermuthlich auch schwächer als die isomeren Toluylsäuren sein; Messungen kann ich über diese noch nicht beibringen.

In derselben Beziehung, wie Glycolsäure und Essigsäure, steht zur α -Toluylsäure die Mandelsäure. Ich habe ein von Kahlbaum bezogenes Präparat untersucht.

Tab. 82. Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$.

2	4	3,114	3,114	3,114	8,7356	0,1695
3	8	4,598	4,592	4,595	8,9051	0,1518
4	16	6,498	6,510	6,504	9,0569	0,1438
5	32	8,992	9,048	9,020	9,2007	0,1436
6	64	12,44	12,48	12,46	9,3448	0,1402
7	128	16,95	16,98	16,97	9,4845	0,1381
8	256	22,71	22,78	22,75	9,6226	0,1380
9	512	29,88	30,01	29,95	9,7608	0,1374
10	1024	38,30	38,35	38,33	9,8980	0,1339
11	2048	47,74	47,78	47,76	10,0419	0,1350
12	4096	56,20	56,52	56,36	10,1769	

Die vorauszusehenden Beziehungen bewähren sich hier gleichfalls; die Mandelsäure ist durch ihr Phenyl stärker als Glycolsäure, durch ihr Hydroxyl stärker als Phenyllessigsäure.

Tab. 83. Phenyloessigsäure, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$.

4	16	9,160	9,148	9,154	9,2072	
5	32	12,58	12,55	12,57	9,3483	0,1411
6	64	16,97	16,96	16,97	9,4845	0,1362
7	128	22,70	22,71	22,71	9,6217	0,1372
8	256	29,88	29,82	29,85	9,7588	0,1371
9	512	38,24	38,21	38,23	9,8964	0,1376
10	1024	47,66	47,66	47,66	10,0404	0,1440
11	2048	56,70	56,40	56,55	10,1800	0,1396
12	4096	64,54	64,40	64,47	10,3209	0,1409

Die Phenyloessigsäure (oder Phenoxylessigsäure) war aus Monochloressigsäure und Phenol mit Natronlauge nach den Angaben von Fritzsche gewonnen. Sie stellt sich den oben besprochenen Derivaten der Glycolsäure, der Methyl- und Aethyloessigsäure zur Seite, ist aber infolge des negativen Phenyls weit stärker als diese. Auch ist sie stärker als die isomere Mandelsäure.

42. Für diestellungsfrage der Benzolderivate wäre es vom grössten Interesse, die drei isomeren Dicarbonsäuren des Benzols untersuchen zu können. Die Phtalsäure ist leicht zugänglich, auch die Iso- oder Metaphtalsäure ist noch genügend löslich, um einige Messungen zu gestatten. die interessanteste aber, die Para- oder Terephtalsäure ist dermassen schwer löslich, dass ich auf die Untersuchung verzichten musste.

Tab. 84. Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$.

5	32	15,17	15,12	15,15	9,4326	0,1381
6	64	20,44	20,37	20,41	9,5707	0,1391
7	128	27,20	27,08	27,14	9,7098	0,1391
8	256	35,27	35,19	35,23	9,8489	0,1450
9	512	44,70	44,50	44,60	9,9939	0,1514
10	1024	54,58	54,24	54,41	9,1453	0,1549
11	2048	63,68	63,10	63,39	10,3002	0,1768
12	4096	71,40	70,72	71,58	10,4770	—
13	8162	76,22	75,80	76,01	—	—

Die zweibasische Säure charakterisirt sich wiederum durch das starke Ansteigen der Differenzen. Der Benzoesäure ist die Phtalsäure stark überlegen, auch wenn man sie Aequivalent für Aequivalent vergleicht.

Tab. 85. Meta-Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$.

9	512	26,48	26,88	26,48	9,6964	
10	1024	84,57	84,55	84,56	9,8981	0,1417
11	2048	—	44,82	44,82	9,9978	0,1592
12	4096	56,96	56,98	56,97	10,1870	0,1897
13	8192	70,80	70,41	70,86	—	—

Wie zu erwarten war, steht die Isophtalsäure infolge der entfernteren Stellung beider Carboxyle der Orthophtalsäure stark nach. In den schnell zunehmenden Differenzen zeigt sich der Charakter der zweibasischen Säure.

Das Präparat stammte von Schuchardt.

43. Beim Nitriren der Phtalsäure entstehen zwei isomere Nitrophtalsäuren, deren Darstellung und Eigenschaften v. Miller beschrieben hat. Nach dessen genauen Angaben stellte H. Tyborowski beide Stoffe dar; sie ergaben folgende Messungsergebnisse.

Tab. 86. α -Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$.

4	16	29,56	29,56	29,56	9,7537	
5	32	38,62	38,62	38,62	9,9025	0,1488
6	64	47,78	48,11	47,92	10,0449	0,1418
7	128	57,46	57,68	57,57	10,1970	0,1527
8	256	66,84	66,40	66,57	10,3632	0,1662
9	512	73,82	74,00	73,91	10,5399	0,1967
10	1024	80,86	80,80	80,48	10,7755	0,2356
11	2048	86,20	86,78	86,49	—	—
12	4096	92,58	93,26	92,92	—	—
13	8192	101,0	101,0	101,0	—	—

Tab. 87. β -Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$.

4	16	21,81	21,89	21,85	9,5921	
5	32	29,20	29,23	29,22	9,7477	0,1556
6	64	36,28	36,20	36,24	9,8966	0,1489
7	128	48,00	47,84	47,92	10,0449	0,1477
8	256	57,56	57,44	57,50	10,1958	0,1513
9	512	66,38	66,18	66,28	10,3572	0,1614
10	1024	74,16	74,02	74,09	10,5451	0,1879
11	2048	81,98	81,58	81,78	10,8403	0,2052
12	4096	89,64	89,90	89,47	—	—
13	8192	98,52	98,24	98,38	—	—

In der α -Nitrophtalsäure schreibt man, entsprechend ihrer Entstehung aus dem α -Nitronaphtalin, dem Nitryl die Orthostellung zu einem Carboxyl zu; für die β -Säure bleibt alsdann nur die Metastellung übrig. Mit den vorstehenden Messungen stehen diese Annahmen in vollkommenem Einklange, indem wie immer die Orthosäure viel stärker ist als ihre Isomeren, und derselbe Schluss auf die Constitution der beiden Säuren hätte auf Grundlage der Messungen gezogen werden müssen, auch wenn keine anderweitigen Anhaltspunkte dafür vorhanden gewesen wären.

44. Im Anschluss an die hier besprochenen zweibasischen Säuren will ich noch meine Messungen an der O-Diphenyldicarbonsäure oder Diphensäure mittheilen. Das Präparat stammte von Schuchardt.

Tab. 88. Diphensäure, $(C_6H_4 \cdot COOH)_2$.

7	128	18,61	18,64	18,68	9,5278	0,1409
8	256	25,00	25,00	25,00	9,6687	0,1407
9	512	32,78	32,83	32,91	9,8094	0,1447
10	1024	41,80	41,98	41,89	9,9541	0,1433
11	2048	51,41	51,32	51,37	10,0974	0,1461
12	4096	60,16	60,40	60,28	10,2435	0,1488
13	8192	67,84	68,04	67,94	10,3923	

O-Diphenyldicarbonsäure ist schwächer als Phtalsäure, aber stärker als m-Phtalsäure. Man könnte auf diese Thatsache mancherlei Speculationen begründen, doch sehe ich hier von deren Mittheilung ab.

VIII. Ungesättigte Alkohole.

45. Die Affinitätsgrößen der ungesättigten Säuren zeigen eine grosse Mannigfaltigkeit, aus der sich indessen das allgemeine Gesetz ersehen lässt, dass mit dem Austritt des Wasserstoffs die Affinität progressiv zunimmt. Dem Wasserstoff gebührt also keineswegs, wie Berzelius annahm, die Stelle eines Uebergangselementes zwischen den elektropositiven oder basenbildenden und den elektronegativen, säurebildenden Elementen, sondern es müssen ihm stark basische Eigenschaften zugeschrieben werden.

Tab. 89. Acrylsäure, $C_2H_3.COOH$.

1	2	0,866	0,864	0,865	8,1789	0,1606
2	4	1,254	1,250	1,252	8,8395	0,1512
3	8	1,775	1,771	1,773	8,4907	0,1466
4	16	2,483	2,485	2,484	8,6373	0,1437
5	32	3,452	3,460	3,456	8,7810	0,1418
6	64	4,760	4,811	4,786	8,9228	0,1445
7	128	6,660	6,660	6,660	9,0673	0,1423
8	256	9,218	9,188	9,203	9,2096	0,1404
9	512	12,64	12,60	12,62	9,3500	0,1405
10	1024	17,24	17,14	17,19	9,4905	0,1386
11	2048	23,13	22,99	23,06	9,6291	0,1367
12	4096	30,88	30,12	30,25	9,7658	

Das benutzte Präparat habe ich durch Destillation von β -Oxypropionsäure dargestellt; man erhält eine fast quantitative Ausbeute schwach gelblich gefärbter Säure, die nach einmaliger Destillation rein ist.

Acrylsäure ist stärker als die um zwei Atome Wasserstoff reichere Propionsäure, dem soeben angegebenen allgemeinen Gesetz entsprechend. Auch zeigt sie sich stärker als die β -Oxypropionsäure, aus welcher sie durch Abspaltung von Wasser entsteht; der Austritt des „indifferenten“ Wassers bringt somit hier eine Steigerung der sauren Eigenschaften zu Wege. Dagegen ist sie schwächer als Milchsäure, welche gleichfalls nur die Elemente des Wassers mehr besitzt als die Acrylsäure.

Tab. 90. Crotonsäure, $C_3H_5.COOH$.

1	2	0,4811	0,4817	0,4814	7,9244	0,1795
2	4	0,7257	0,7296	0,7277	8,1039	0,1645
3	8	1,064	1,061	1,063	8,2684	0,1548
4	16	1,519	1,516	1,518	8,4232	0,1511
5	32	2,152	2,146	2,149	8,5743	0,1480
6	64	3,022	3,018	3,020	8,7223	0,1463
7	128	4,222	4,230	4,226	8,8686	0,1440
8	256	5,877	5,879	5,878	9,0126	0,1410
9	512	8,138	8,073	8,106	9,1536	0,1459
10	1024	11,25	11,29	11,27	9,2995	0,1405
11	2048	—	15,40	15,40	9,4400	0,1392
12	4096	20,55	20,81	20,78	9,5792	0,1310
13	8192	27,15	27,17	27,16	9,7102	

Zu den Bestimmungen diente eine von Schuchardt bezogene schön krystallisirte feste Crotonsäure.

Man schreibt der festen Crotonsäure die Constitution $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}$ zu. Um den Einfluss der Stellung der „Doppelbindung“ auf die Affinitätsgrösse zu ermitteln, wäre es von Interesse, die isomeren Säuren gleichfalls zu untersuchen, doch besitze ich noch nicht die erforderlichen Präparate. Die Leitfähigkeit der festen Crotonsäure entspricht den Analogieen; sie ist geringer als die der um CH_2 ärmeren Acrylsäure, dagegen grösser als die der um H_2 reicheren Buttersäure.

46. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich bei den ungesättigten zweibasischen Säuren. Von der Bernsteinsäure leiten sich zwei isomere Verbindungen ab, die H_2 weniger enthalten, und deren Eigenschaften auffallende Verschiedenheiten aufweisen. Auch in Bezug auf ihre Leitfähigkeit sind Fumar- und Maleinsäure ausserordentlich verschieden.

Tab. 91. Fumarsäure, $\text{C}_4\text{H}_2(\text{COOH})_2$.

5	32	13,58	13,50	13,52	9,3810	0,1382
6	64	18,27	18,30	18,29	9,5192	0,1397
7	128	24,41	24,60	24,51	9,6589	0,1453
8	256	32,50	32,50	32,50	9,8042	0,1525
9	512	42,11	42,18	42,15	9,9567	0,1766
10	1024	53,54	53,14	53,34	10,1333	0,1904
11	2048	64,60	64,62	64,61	10,3237	0,2006
12	4096	76,68	76,60	76,64	10,6248	—
13	8192	88,60	88,62	88,61	—	—
14	16384	99,74	99,88	99,81	—	—
15	32768	107,3	107,8	107,6	—	—

Tab. 92. Maleinsäure, $\text{C}_4\text{H}_2(\text{COOH})_2$.

1	2	12,56	12,74	12,65	9,3511	0,1466
2	4	17,40	17,52	17,46	9,4977	0,1429
3	8	23,39	23,83	23,61	9,6406	0,1312
4	16	30,48	30,65	30,57	9,7714	0,1393
5	32	39,12	39,17	39,15	9,9107	0,1394
6	64	48,30	48,30	48,30	10,0501	0,1430
7	128	57,30	57,38	57,34	10,1931	0,1480
8	256	65,40	65,58	65,49	10,3411	0,1448
9	512	71,90	71,92	71,91	10,4859	0,1408
10	1024	76,62	76,80	76,71	10,6267	0,1126
11	2048	79,56	79,76	79,67	10,7398	—
12	4096	81,10	80,62	80,81	—	—
13	8192	81,00	79,76	79,88	—	—
14	16384	79,12	—	79,12	—	—

Die Fumarsäure stammte von Kahlbaum, Maleinsäure habe ich von Schuchardt erhalten.

Bei grösserer Concentration ist die Maleinsäure der Fumarsäure sehr überlegen (dreimal stärker bei 32 Lit.), bei 1024 Lit. sind sie sich gleich und darüber hinaus wird die Fumarsäure stärker. Auch überschreitet die letztere das Maximum der einbasischen Säuren in deutlichster Weise, während die Maleinsäure bei 8192 Lit. bereits umkehrt. Endlich zeigen die Differenzen bei der Maleinsäure den regelmässigen Gang der einbasischen Säuren, während sie bei Fumarsäure schnell zunehmen.

Hieraus ist zu schliessen, dass bei der Maleinsäure der Wasserstoff des zweiten Carboxyls ungefähr dieselbe Beziehung zu dem des ersten hat, wie die beiden Wasserstoffatome in der phosphorigen und selenigen Säure: das erste Carboxyl ist das einer starken, das zweite das einer schwachen Säure. Fumarsäure dagegen verhält sich mehr der Oxalsäure ähnlich: das zweite Wasserstoffatom theilhaftig sich schon stark an der Wirkung, lange bevor das erste das Maximum derselben erreicht hat. Diese Schlüsse stehen in Uebereinstimmung mit den von Fittig vorgeschlagen Formeln der beiden Säuren: Maleinsäure $\begin{matrix} =\text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ und Fumarsäure $\begin{matrix} \text{HC} \cdot \text{COOH} \\ \text{HC} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$. Auffällig ist dabei die sehr erhebliche Steigerung der sauren Eigenschaften bei der Maleinsäure, die man nach der Formel der Gegenwart des „unge-sättigten“ oder zweiwerthigen Kohlenstoffs, oder wohl auch der Abwesenheit basisch wirkender Wasserstoffatome an dem mit dem einen Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatome zuschreiben könnte.

Es muss hervorgehoben werden, dass die Schlussfolgerung zu Gunsten der Formel von Fittig keine bindende ist; denn aus den Messungen ist eben nur die „unsymmetrische“ Constitution der Maleinsäure zu entnehmen; ein Widerspruch gegen die Formeln scheint indessen nirgend vorhanden zu sein.

47. Mit den eben genannten Säuren homolog sind die drei „Brenzcitronensäuren“. Von denselben ist die Citraconsäure unzweifelhaft analog der Maleinsäure; von den beiden anderen scheint die Mesaconsäure mehr Ansprüche darauf zu haben, als Analogon der Fumarsäure aufgefasst zu werden, als die Itaconsäure. Die Präparate stammen theils von Schuchardt, theils von Kahlbaum.

Tab. 93. Citraconsäure, $C_3H_4.(COOH)_2$.

1	2	6,600	6,600	6,600	9,0684	
2	4	9,548	9,578	9,563	9,2265	0,1431
3	8	13,26	13,30	13,28	9,3730	0,1465
4	16	17,85	17,95	17,90	9,5092	0,1362
5	32	23,99	24,10	24,05	9,6496	0,1404
6	64	31,40	31,48	31,44	9,7868	0,1367
7	128	40,12	40,20	40,16	9,9263	0,1400
8	256	49,74	49,60	49,67	10,0711	0,1448
9	512	58,88	58,80	58,84	10,2185	0,1474
10	1024	66,84	66,68	66,76	10,3671	0,1486
11	2048	72,86	72,65	72,76	10,5082	0,1411
12	4096	76,30	75,34	75,92	10,6006	0,0924
13	8192	76,72	75,40	76,06	—	—
14	16384	74,00	72,48	73,24	—	—

Der Gang der Differenzen weist auf ein Verhalten hin, welches dem der einbasischen Säuren sehr nahe steht; Citraconsäure besitzt daher eine „unsymmetrische“ Constitution.

Tab. 94. Itaconsäure, $C_3H_4.(COOH)_2$.

2	4	1,919	1,919	1,919	8,5252	0,1588
3	8	2,764	2,765	2,765	8,6889	0,1542
4	14	3,934	3,948	3,939	8,8381	0,1482
5	32	5,526	5,542	5,534	8,9868	0,1474
6	64	7,740	7,756	7,748	9,1397	0,1418
7	128	10,66	10,70	10,68	9,2755	0,1421
8	256	14,61	14,70	14,66	9,4176	0,1406
9	512	19,82	19,93	19,88	9,5582	0,1399
10	1024	26,48	26,55	26,52	9,6981	0,1411
11	2048	34,62	34,64	34,63	9,8392	0,1426
12	4096	43,81	43,78	43,80	9,9818	0,1439
13	8192	53,20	53,16	53,18	10,1257	—
14	16384	60,72	60,64	60,68	—	—

Tab. 95. Mesaconsäure, $C_3H_4(COOH)_2$.

3	8	5,996	5,954	5,977	9,0199	0,1374
4	16	8,580	8,578	8,554	9,1773	0,1476
5	32	11,95	11,91	11,93	9,3249	0,1438
6	64	16,42	16,37	16,40	9,4688	0,1417
7	128	22,21	22,17	22,19	9,6105	0,1413
8	256	29,50	29,40	29,45	9,7518	0,1440
9	512	38,31	38,07	38,19	9,8958	0,1600
10	1024	48,48	47,92	48,70	10,0563	0,1653
11	2048	58,86	58,62	58,74	10,2168	0,1578
12	4096	68,96	68,02	68,49	10,4044	0,2617
13	8192	78,20	77,44	77,82	10,6659	0,5061
14	16384	86,20	86,10	86,15	11,1720	

Von den beiden letzten Isomeren zeigt die Mesaconsäure das Verhalten der zweibasischen Säuren mit zwei gleichwerthigen oder nahezu gleichwerthigen Wasserstoffatomen und schliesst sich daher ganz der Fumarsäure an, wie aus dem übereinstimmenden Gang der Differenzen sehr deutlich erhellt. Der Itaconsäure dagegen muss eine unsymmetrische Structur zugeschrieben werden, da ihre Differenzen keine Neigung zum Wachsen zeigen, also eines ihrer Carboxylgruppen erheblich schwächer ist als das andere.

Auch dieser Befund entspricht gut den Schlussfolgerungen, welche Fittig¹⁾ aus dem chemischen Verhalten der Säuren gezogen hat.

48. Treten weitere zwei Wasserstoffatome aus dem Complex der gesättigten Säuren aus, so findet wiederum eine sehr erhebliche Steigerung der sauren Eigenschaften statt. Sehr gut lassen sich diese Verhältnisse an der Hydroxymethylsäure, der Zimmtsäure und der Phenylpropionsäure erkennen. Erstere wurde aus synthetischer Zimmtsäure durch Natriumamalgam gewonnen, letztere nach den Angaben von Glaser und Barisch durch Behandeln des Zimmtsäuredibromids mit alkoholischem Kali.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 100.

Tab. 96. Hydrozimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

5	32	2,260	2,254	2,257	8,5956	
6	64	3,146	3,148	3,147	8,7402	0,1446
7	128	4,402	4,400	4,401	8,8868	0,1461
8	256	6,080	6,080	6,080	9,0274	0,1411
9	512	8,426	8,426	8,426	9,1706	0,1482
10	1024	11,58	11,56	11,55	9,3104	0,1398
11	2048	15,60	15,81	15,71	9,4491	0,1337
12	4096	20,89	20,95	20,92	9,5824	0,1338

Tab. 97. Zimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot COOH$.

8	256	7,540	7,578	7,559	9,1220	
9	512	10,38	10,36	10,37	9,2624	0,1395
10	1024	14,20	14,16	14,18	9,4026	0,1402
11	2048	19,17	19,18	19,18	9,5414	0,1388
12	4096	25,20	25,36	25,28	9,6742	0,1328

Tab. 98. Phenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot C_2 \cdot COOH$.

5	32	27,66	27,66	27,66	9,7194	
6	64	35,27	35,30	35,29	9,8499	0,1305
7	128	43,66	43,63	43,67	9,9798	0,1299
8	256	51,96	52,00	51,98	10,1069	0,1271
9	512	59,10	59,16	59,13	10,2235	0,1166
10	1024	64,60	64,52	64,56	10,3327	0,0912
11	2048	67,96	67,96	67,96	—	—
12	4096	69,28	69,84	69,56	—	—

Die Beseitigung der letzten beiden Wasserstoffatome, welche sich in der Nähe des Carboxyls befinden, bringt eine viel stärkere Wirkung hervor als der Austritt der beiden ersten.

49. Eine ähnliche Reihe bilden Capronsäure, Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure. Die letztere habe ich von Schuchardt erhalten; durch zwölfstündige Einwirkung von Natriumamalgam, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhielt ich daraus Hydrosorbinsäure.

Die Zahlen für Capronsäure sind bereits oben mitgeteilt, die für die beiden wasserstoffärmeren Verbindungen lasse ich folgen.

Tab. 99. Hydrosorbinsäure, $C_6H_9.COOH$.

4	16	1,602	1,602	1,602	8,4466	0,1544
5	32	2,285	2,285	2,285	8,6010	0,1495
6	64	3,220	3,224	3,222	8,7505	0,1472
7	128	4,514	4,520	4,517	8,8977	0,1448
8	256	6,294	6,292	6,293	9,0425	0,1414
9	512	8,688	8,680	8,684	9,1839	0,1376
10	1024	11,81	11,86	11,84	9,3215	0,1349
11	2048	15,91	16,00	15,96	9,4564	0,1357
12	4096	21,18	21,51	21,35	9,5921	

Tab. 100. Sorbinsäure, $C_6H_7.COOH$.

6	64	3,923	3,935	3,929	8,8368	0,1240
7	128	5,098	5,106	5,102	8,9508	0,1194
8	256	6,890	6,718	6,704	9,0702	0,1232
9	512	8,898	8,846	8,872	9,1934	0,1303
10	1024	11,87	11,93	11,90	9,3237	0,1301
11	2048	15,68	16,06	15,87	9,4538	0,1360
12	4096	21,41	21,09	21,25	9,5898	

Dieselbe Stufenfolge, wie bei den Derivaten der Zimmtsäure, zeigt sich auch hier, nur ist der Sprung zwischen Hydrosorbin- und Sorbinsäure sehr viel kleiner. Ich schliesse daraus, dass der Wasserstoffverlust vermuthlich nicht in der Nähe des Carboxyls vor sich geht, so dass der Einfluss abgeschwächt erscheint. Nun findet sich allerdings (Lehrbuch der Chemie von Roscoe und Schorlemmer, III, 997) die Formel $CH_3.CH_2.CH_2.CH=CH.COOH$ für Hydrosorbinsäure, welche dadurch begründet wird, dass beim Schmelzen mit Aetzkali Essigsäure und Buttersäure entsteht. Doch würde auch die Formel $CH_3.CH=CH.CH_2.CH_2.COOH$ dieser Reaction Rechnung tragen. Damit würde im Einklange stehen, dass Hydrosorbinsäure ebensowenig durch nascirenden Wasserstoff verändert wird, wie Isocrotonsäure, $CH_2=CH.CH_2.COOH$.

Indessen wäre es auch denkbar, dass Sorbinsäure gar nicht der Phenylpropiolsäure analog ist, sondern zwei „Doppelbindungen“ statt einer „dreifachen“ enthält. Die Frage würde durch Affinitätsbestimmungen an den Additionsprodukten mit Brom und mit Bromwasserstoff wohl zu entscheiden sein.

Hydrosorbinsäure könnte dann allerdings die Constitution $C_3H_7.CH=CH.COOH$ haben, Sorbinsäure aber ist bestimmt nicht $C_3H_7.C\equiv C.COOH$.

50. Bei mässiger Einwirkung von Kali auf Zimmtsäuredibromid entstehen, wie Glaser fand, zwei isomere Monobromzimmtsäuren, von denen Glaser die schwer lösliche mit α , die leichter lösliche mit β bezeichnete. Von Barisch ist später gezeigt worden, dass die Bezeichnungen umzukehren sind; der leicht löslichen Säure kommt die Constitution $C_6H_5.CH=CBr.COOH$ zu, der schwer löslichen $C_6H_5.CBr=CH.COOH$. Die Leitfähigkeit der beiden Isomeren stimmt mit der letzteren Annahme, denn die leichter lösliche Säure ist bei Weitem die stärkere, was durch die grössere Nähe des Bromatoms bedingt ist.

Tab. 101. α -Bromzimmtsäure, $C_6H_5.CH=CBr.COOH$.

6	64	47,36	47,38	47,37	10,0360	0,1262
7	128	55,36	55,56	55,46	10,1622	0,1248
8	256	62,90	62,42	62,66	10,2865	0,1248
9	512	68,82	68,78	68,80	10,4118	0,1107
10	1024	73,20	73,34	73,27	10,5220	—
11	2048	76,20	76,16	76,18	—	—
12	4096	77,74	77,40	77,57	—	—

Tab. 102. β -Bromzimmtsäure, $C_6H_5.CBr=CH.COOH$.

9	512	42,22	42,22	42,22	9,9576	0,1367
10	1024	51,20	51,14	51,17	10,0943	0,1326
11	2048	59,34	59,32	59,33	10,2269	0,1209
12	4096	65,80	65,88	65,82	10,3478	—

51. Eine ganz isolirte Stellung unter den organischen Verbindungen nimmt die Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, vermöge ihres geringen Wasserstoff- und grossen Sauerstoffgehaltes ein. Dem entsprechend erweist sie sich auch als ganz ungewöhnlich stark; sie ist nur um ein Geringes schwächer als Schwefelsäure.

Das Präparat stammte von Schuchardt. Die Gehaltsbestimmung liess sich durch Titriren mit Baryt bei Gegenwart von Orthonitrophenol scharf bewerkstelligen: Mekonsäure verhält sich dabei wie eine zweibasische Säure.

Tab. 103. Mekonsäure, $C_8H_9(OH)(COOH)_2$.

5	32	102,4	101,8	102,1
6	64	114,0	114,0	114,0
7	128	127,8	127,9	127,9
8	256	141,3	141,6	141,5
9	512	153,6	154,0	153,0
10	1024	163,3	163,3	163,3
11	2048	169,7	170,1	169,9
12	4096	173,4	173,5	173,5
13	8192	172,9	173,5	173,2
14	16384	—	169,8	169,8

Die Zahlen schliessen sich denen einer zweifach concentrirteren Schwefelsäure an.

52. Endlich mögen auch hier die Messungen an zwei Säuren von gleichfalls nicht aufgeklärter Constitution Platz finden.

Tab. 104. Chinasäure, $C_8H_7(OH)_4 \cdot COOH$.

3	8	4,004	3,996	4,000	8,8446	0,1479
4	16	5,620	5,606	5,613	8,9925	0,1448
5	32	7,824	7,800	7,812	9,1373	0,1424
6	64	10,78	10,77	10,78	9,2797	0,1401
7	128	14,75	14,71	14,73	9,4198	0,1394
8	256	19,92	19,91	19,92	9,5592	0,1391
9	512	26,50	26,56	26,53	9,6983	0,1356
10	1024	34,30	34,30	34,30	9,8339	0,1399
11	2048	43,27	43,27	43,27	9,9738	0,1375
12	4096	52,10	52,42	52,26	10,1113	

Tab. 105. Camphersäure, $C_{10}H_{16}(C_2H_5) \cdot (COOH)_2$.

6	64	3,117	3,114	3,116	8,7359	0,1457
7	128	4,348	4,360	4,354	8,8816	0,1453
8	256	6,068	6,078	6,073	9,0269	0,1435
9	512	8,422	8,422	8,422	9,1704	0,1439
10	1024	11,64	11,66	11,65	9,3143	0,1386
11	2048	15,81	15,86	15,84	9,4529	0,1378
12	4096	21,19	21,39	21,29	9,5907	

Beide Säuren sind wahrscheinlich Wasserstoffadditionsderivate aromatischer Säuren. Bei der Chinasäure steht der Einfluss der vier Hydroxyle mit dem des addirten Wasserstoffs in Conflict, so dass dieselbe zwar stärker ist als Benzoë-

säure und ihre p- und m-Oxyderivate, dagegen schwächer als o-Oxybenzoesäure, obwohl wenigstens ein Hydroxyl die Ortho-Stellung innehaben muss.

Die Camphersäure erweist sich ganz auffällig schwach; ihre beiden Carboxyle stehen daher sicher nicht in der Ortho-, vermuthlich in der Para-Stellung.

IX. Amidoverbindungen.

53. Schon an einer früheren Stelle wurde gezeigt, dass der Eintritt von Amid in die Molekel der Säuren eine erhebliche Abschwächung ihrer sauren Eigenschaften bewirkt. Hier sollen noch einige andere Repräsentanten derselben Gruppe betrachtet werden.

Tab. 106. Amidoessigsäure, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

2	4	0,226	0,227	0,227
3	8	0,236	0,236	0,236
4	16	0,246	0,246	0,246
5	32	0,256	0,258	0,257
6	64	0,274	0,276	0,275
7	128	0,304	0,307	0,306

Glycocoll verhält sich nach diesen Zahlen gar nicht wie eine Säure, denn es findet nur ein sehr geringes Ansteigen des molekularen Leitvermögens mit der Verdünnung statt; das schliessliche etwas beschleunigte Wachsthum rührt nur von der eigenen Leitung des Wassers her, welche hier schon eine grosse Rolle spielt. Der Gang der Zahlen ist vielmehr der eines Neutralsalzes, und der aus der neutralen Reaction des Glycocolls bereits gezogene Schluss, dass dasselbe eine salzartige Verbindung sei, wird durch die elektrischen Messungen durchaus bestätigt.

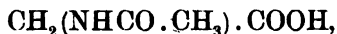
Ganz anders werden die Verhältnisse, wenn ein Amidwasserstoff durch ein säurebildendes Radikal ersetzt ist. Die Hippursäure, $\text{CH}_2(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, verhält sich wieder ganz wie eine Säure, sie lässt sich mit Barytwasser scharf titriren und zeigt das charakteristische schnelle Ansteigen der Säuren mittlerer Stärke.

Tab. 107. Hippursäure, $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$.

6	64	9,312	9,318	9,315	9,2149	0,1404
7	128	12,76	12,77	12,77	9,3553	0,1402
8	256	17,37	17,38	17,38	9,4955	0,1386
9	512	23,28	23,31	23,30	9,6341	0,1376
10	1024	30,51	30,66	30,59	9,7717	0,1370
11	2048	39,00	39,04	39,02	9,9087	0,1326
12	4096	47,54	47,90	47,72	10,0413	

Die Differenzen der log. tang. haben wieder die gewohnten langsam abnehmenden Werthe angenommen. Im Uebrigen ist Hippursäure eine ziemlich starke Säure; sie übertrifft Essig- und Benzoësäure, ja sogar um ein Geringes die Ameisensäure.

Analog der Hippursäure ist die Acetursäure,



welche ich aus Glycocoll und Essigsäureanhydrid dargestellt habe.

Tab. 108. Acetursäure, $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{COOH}$.

3	8	3,510	3,513	3,512	8,7880	0,1471
4	16	4,900	4,943	4,922	8,9351	0,1465
5	32	6,878	6,884	6,881	9,0816	0,1434
6	64	9,520	9,540	9,530	9,2250	0,1411
7	128	13,05	13,10	13,08	9,3661	0,1395
8	256	17,70	17,81	17,76	9,5056	0,1391
9	512	23,78	23,83	23,81	9,6447	0,1380
10	1024	31,14	31,32	31,23	9,7827	0,1371
11	2048	39,58	39,89	39,74	9,9198	0,1331
12	4096	48,35	48,61	48,48	10,0529	

Unerwarteter Weise ist die Acetursäure ein wenig stärker als die Hippursäure. Ich habe das Gegentheil vermuthet, weil Benzoësäure stärker ist als Essigsäure, und kann nicht angeben, wie dieser Gegensatz zu verstehen ist. Ein Fehler ist durch die Regelmässigkeit der Differenzen ausgeschlossen; auch habe ich, da mir das Resultat auffällig war, die Messungen wiederholt, ohne andere Zahlen zu erhalten.

54. Mannigfaltigere Verhältnisse, als bei den einbasischen Säuren möglich sind, zeigen die mehrbasischen, zunächst die

Amido- und Aminsäuren der Oxalsäurereihe. Ich habe Oxaminsäure durch Kochen von Oxamid mit verdünntem Ammoniak und Fällen der concentrirten Lösung mit Salzsäure dargestellt; sie ergab:

Tab. 109. Oxaminsäure, $\text{CO}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$.

3	8	20,92	21,12	21,07	9,5858	
4	16	27,78	27,86	27,82	9,7224	0,1366
5	32	35,80	35,95	35,88	9,8594	0,1370
6	64	44,29	44,42	44,36	9,9903	0,1309
7	128	53,44	53,58	53,51	10,1310	0,1407
8	256	62,14	62,38	62,26	10,2791	0,1481
9	512	69,46	69,62	69,54	10,4282	0,1491
10	1024	75,20	75,26	75,23	10,5790	0,1508
11	2048	78,10	78,04	78,07	10,6751	0,0961
12	4096	79,02	78,90	78,96	—	—

Die Oxalsäure ist durch den Austausch des einen Hydroxyls gegen Amid schwächer geworden, doch gehört immerhin die Oxaminsäure zu den stärkeren Säuren. Dabei hat sie scharf den Charakter einer einbasischen Säure angenommen; die Differenzen bewegen sich um die gewohnten Werthe und bei 4096 Lit. tritt die regelmässige Störung durch das Lösungswasser ein.

Es schien mir von Interesse, mit der Oxaminsäure das um die Elemente eines Atoms Wasser reichere saure Ammoniumoxalat zu vergleichen, welches aus ersterer unter verschiedenen Umständen entsteht. Dasselbe verhält sich durchaus nicht wie eine Säure.

Tab. 110. Saures Ammoniumoxalat, $\text{COONH}_4\cdot\text{COOH}$.

2	4	19,73	9,5547	0,0456
3	8	21,72	9,6003	0,0276
4	16	23,00	9,6279	0,0392
5	32	24,92	9,6671	0,0425
6	64	27,13	9,7096	0,0504
7	120	29,92	9,7600	0,0568
8	256	33,26	9,8168	0,0709
9	512	37,67	9,8877	0,0862
10	1024	43,28	9,9739	0,1051
11	2048	50,18	10,0790	0,1269
12	4096	59,10	10,2059	

Da es mir nur auf den Unterschied der beiden Stoffe ankam, habe ich mit dem sauren Oxalat nur eine Versuchsreihe gemacht. Man erkennt sofort, dass diese Substanz nicht mit den Säuren in Parallele gestellt werden kann.

55. Eine andere Parallele mit Oxaminsäure gewährt die Oxalursäure, CO.NH.CO.NH_2 , die ich nach den Angaben von Liebig und Wöhler aus Parabansäure (von Kahlbaum bezogen) gewann. Sie steht zur Oxaminsäure in der Beziehung, dass sie statt des Amids Uranid: NH.CO.NH_2 enthält. Da der Harnstoff sehr viel schwächer basische Eigenschaften hat als Ammoniak, so ist eine geringere Abschwächung der sauren Eigenschaften zu erwarten.

Tab. 111. Oxalursäure, $\text{CONH.CO.NH}_2.\text{COOH}$.

5	82	57,00	57,06	57,03	10,1880	0,1246
6	64	64,00	64,08	64,04	10,3126	0,1174
7	128	69,46	69,78	69,62	10,4300	0,1206
8	256	74,64	73,92	74,28	10,5506	0,0782
9	512	77,12	76,42	76,77	10,6288	—
10	1024	77,60	77,90	77,75	—	—
11	2048	77,86	78,60	78,23	—	—
12	4096	76,78	78,18	77,48	—	—

Der Erwartung gemäss ist Oxalursäure viel stärker als Oxaminsäure. Die Differenzen sind ungewöhnlich klein, auch liegt das Maximum sehr niedrig, so dass die Substanz wohl noch eine eingehendere Untersuchung erfordert.

Der um die Elemente des Wassers ärmeren Parabansäure schreibt man die Constitution $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{matrix}$ zu; dieselbe besitzt daher keine eigentlichen Säurewasserstoffatome mehr und verdankt ihre Verbindungsfähigkeit mit Basen vermuthlich den Imidwasserstoffatomen. Mit diesen Annahmen steht das Verhalten der molekularen Leitfähigkeit im Einklang. (Die Substanz stammte von Kahlbaum.)

Tab. 112. Parabansäure, $\text{CONH.CO}.$
 $\text{CONH.CO}.$

2	4	40,31
3	8	43,35

4	16	45,68
5	32	48,28
6	64	50,26
7	128	52,14
8	256	53,96
9	512	55,70
10	1024	57,06
11	2048	58,74
12	4096	60,40

Man sieht auf den ersten Blick aus der vorstehenden Zahlenreihe, dass es sich nicht um eine Säure handelt, sondern um eine salzartige Verbindung; die Werthe der Leitfähigkeit wachsen langsam und fast proportional dem Verdünnungsexponenten an. Es wäre von einigem Interesse, die Jonen dieser Verbindung festzustellen.

X. Schluss.

Die Zahl der vorstehend mitgetheilten neuen Thatsachen ist zu gross, als dass ich im Stande gewesen wäre, trotz des übermässigen Umfanges der Abhandlung die Beziehungen, welche sie untereinander und zu anderweitig bekannten haben, erschöpfend darzulegen. Nur das, was sich unmittelbar der Betrachtung aufdrängte, ist erwähnt worden. Ich muss mir daher vorbehalten, in späteren Abhandlungen auf dieselben Fragen und Messungen wieder zurückzukommen. Insbesondere ist es die Frage nach einem einfachen zahlenmässigen Ausdruck für die relative Stärke der verschiedenen Säuren, welcher durch das reciproke Verhältniss der Verdünnungen, bei welchen ihre Leitfähigkeiten gleich sind, gegeben ist, und nach den Beziehungen dieser Zahlen zur Constitution und Zusammensetzung der Säuren, die eingehende Behandlung verlangt.

Andererseits muss doch zugestanden werden, dass von dem, was sich der Forschung auf dem hier eingeschlagenen Wege darbietet, ja aufdrängt, nur ein kleiner Theil eine vorläufige Erledigung gefunden hat. Dazu ist der Charakter der vorliegenden Probleme ein solcher, dass ein Fortschritt unverhältnissmässig mehr bei der Untersuchung neuer Stoffe, als durch Steigerung der Genauigkeit der vorhandenen Mes-

sungen zu gewinnen ist. Ich habe deshalb zur Beschaffung weiterer Präparate das Erforderliche gethan, doch ist es mir unter meinen Verhältnissen nicht möglich, dieselbe im wünschenswerthen Umfange durchzuführen.

Ich richte deshalb an alle Fachgenossen die Bitte, die vorliegenden Untersuchungen durch Zuwendung geeigneter Präparate fördern zu wollen.¹⁾ Die Substanzmengen, welche für die Bestimmung der Leitfähigkeit erforderlich sind, sind nicht gross. Man kann völlig ausreichende Messungen mit Quantitäten ausführen, die geringer sind, als man zu einer Elementaranalyse oder Dampfdichtebestimmung braucht; 0,2 bis 0,3 Grm. genügen in fast allen Fällen, und in den meisten reicht schon 0,1 Grm. aus. Zur Untersuchung eignen sich alle Säuren, die sich, wenn auch nur spurenweise, in Wasser lösen; eine Löslichkeit selbst von 1:10,000 gewährt noch die Möglichkeit guter Messungen. Auch bitte ich, bei der Auswahl der Präparate sich nicht durch die Erwägung abhalten zu lassen, dass mir gleiche von anderer Seite zugesendet würden; je mehr unabhängige Proben untersucht werden, um so sicherer wird das Resultat ausfallen.

Durch ein derartiges Zusammenwirken der Fachgenossen wird es möglich sein, in verhältnissmässig kurzer Zeit eine vergleichende Affinitätslehre der Säuren aufstellen zu können, deren Umfang einigermassen dem gegenwärtigen Standpunkte der Chemie entspricht. Wenn ich auch selbst in Folge meiner langen Beschäftigung mit diesen Problemen vermuthlich ihre Wichtigkeit überschätze, so glaube ich doch, dass die mehrfachen Anwendungen der Affinitätsmessungen auf Constitutionsfragen auch den nach anderer Richtung thätigen Fachgenossen zeigen werden, dass es sich hier um die Ausbildung eines brauchbaren Mittels zur Beantwortung mancher sonst schwierig zu entscheidender Fragen handelt. Und je weiter die gesicherte Kenntniss reicht, um so sicherer werden die Anwendungen der Methode in problematischen Fällen sich gestalten.

Assern bei Riga, am Sonnenwendtag 1885.

¹⁾ Adresse: Prof. Wilh. Ostwald, Polytechnikum Riga, Russland.

Ultramarinblau auf nassem Wege;

von

Fr. Knapp.

Wiederholt hat sich mir bei Gelegenheit von Versuchen mit Ultramarinmutter¹⁾ die Vermuthung aufgedrängt, dass sie auch auf nassem Wege Blau derselben Art zu entwickeln vermöge, wie auf dem feuerigen durch Röstung. Sie stützte sich auf verschiedenartige Erfahrungen: dazu gehört ein gewisses Blauanlaufen der Ultramarinmutter bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft; dahin gehört namentlich die Beobachtung, dass sich in Glasröhren, worin Ultramarinmutter durch Glühen hergestellt war, mit einigen anhängenden Resten beim Abspülplatz liegen geblieben, nach einiger Zeit schön leuchtend blaue Körner bildeten; endlich die weitere Beobachtung, dass Ultramarinmutter, mit wenig Wasser befeuchtet oder mit Auflösung von Natriumschwefelleber übergossen, sofort eine gras- bis russischgrüne Farbe annimmt. Unmittelbar auf diese Vermuthung gerichtete Versuche bestätigten in der That, dass es ein Ultramarinblau auf nassem Wege aus Ultramarinmutter giebt. Die Bildung von Blau auf diesem Wege wurde weiter verfolgt, in der Erwartung, dass sie besser geeignet sei, als der feurige Weg, Aufschluss über die Rolle der einzelnen Bestandtheile bei der Bildung des Ultramarinblaus überhaupt zu geben.

Das auf dem nassen Wege hergestellte Blau kann sich niemals weder an Tiefe, noch an Feuer, noch an Farbensfülle mit dem auf feurigem Wege durch Rösten erhaltenen messen, insbesondere auch nicht in der gleichmässigen Beschaffenheit. Unter günstigen Umständen erhält man jedoch ein dem käuflichen Ultramarin recht nahe kommendes Produkt, dessen volles, sattes und dunkles Blau Jedermann sofort als gewöhnliches Ultramarin ansprechen wird.

¹⁾ Ultramarinmutter bezeichnet, wie in den früheren Mittheilungen des Verfassers, die geglühte Mischung aus Kaolin, Soda und Schwefel, wie sie zu Ultramarin gebraucht wird.

Unter günstigen Umständen, das heisst, wenn die sehr mannigfachen Bedingungen, von denen die Entstehung des Blau auf nassem Wege abhängt, sich in gleichmässiger Erfüllung zusammenfinden. Diese Bedingungen sind aber einerseits zahlreich und mannigfach, andererseits in so enge schwer einzuhaltende Grenzen eingeschränkt, dass schon geringe Ueberschreitungen hinreichen, den Erfolg theilweise oder ganz in Frage zu stellen. Die Versuche der Art gehören in der That unter diejenigen, welche die Geduld und Ausdauer des Experimentirenden in hohem Grade herausfordern; denn die Substanz, aus welcher das Blau hervorgeht, zeigt in Bezug auf die entscheidenden Momente einen Grad von Empfindlichkeit, der oft genug der peinlichsten Sorgfalt und Umsicht spottet; sie geht so weit, dass es kaum je gelingt, von zwei Hälften ein und derselben Mischung bei nach aller Voraussicht ganz gleichem Verfahren, ein gleiches Produkt zu erhalten. Und doch ist der Weg zur Darstellung von Ultramarinblau auf nassem Wege ein ausserordentlich einfacher. Eine Mischung aus Thon, Soda und Schwefel, ganz so wie zum gewöhnlichen Ultramarin, wird unter Abhaltung der Luft eine Zeit lang in Rothgluth behandelt; die so erhaltene bekannte braune, schwach zusammenhängende, leicht zerreibliche, hygroskopische Ultramarinmutter wird mit Wasser angemacht und einige Zeit stehen gelassen. Das Wasser nimmt aus dem Glühprodukt Natriumpolysulfuret auf und bildet damit die für die Entwicklung des Blau wirksame Lösung. Man darf daher, um diese Lösung nicht zu sehr zu verdünnen, nur so viel Wasser zusetzen, dass eine breiige Masse entsteht. Besser übergiesst man die Ultramarinmutter mit starker Lösung von Natriumschwefelleber¹⁾ im Ueberschuss. — In beiden Fällen färbt sich die Ultramarinmutter sogleich, mit der einen oder anderen Flüssigkeit übergossen, dunkelgrasgrün bis russischgrün. Nach längerem oder kürzerem Stehen und Auswaschen mit Wasser bleibt ein pulveriger Rückstand, dessen Beschaffenheit je nach dem Gang

¹⁾ Durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen kohlen-saurem Natron und Schwefel erhalten.

der Operation verschieden ausfällt. War der Verlauf ein allseitig günstiger, so erscheint dieser Rückstand — sobald beim Waschen die gelbe Lauge beseitigt ist — sogleich und schon in der Flüssigkeit blau. Bei weniger günstigem Verlauf erscheint der Rückstand schwarzgrau oder schwarz, geht aber schon während des Trocknens¹⁾ in tiefes Blau über. Bei mangelhafter Vorbehandlung ist der Rückstand heller, nach dem Trocknen mittel- bis hellgrau, zuweilen auch von der Farbe der Gartenerde, des Cacao, seltener rothbraun. Auch bei diesen Produkten von grauer Farbe, bei denen das blosse Auge zunächst kein Blau wahrnimmt, sieht man es in der Regel nach einigen Stunden mehr oder weniger deutlich in Gestalt von blauen Fleckchen auf der grauen Masse auftreten. Unter dem Mikroskop sieht man dann entweder blaue Körner zwischen den grauen, oder fast jedes graue Körnchen an einzelnen Stellen und Ecken schön blau angelaufen. Die braunen Rückstände und die gelbgrauen zeigen weder mit dem blossen Auge, noch mit dem Mikroskop geprüft, eine Spur von Blau.

Wie bereits bemerkt, hängen solche verschieden und von einander stark abweichende Ergebnisse von der ungleichen Erfüllung der zur Entwicklung von Blau günstigen Bedingungen ab. Die Ermittlung dieser Bedingungen war die nächst zu lösende Aufgabe. Sie sind hauptsächlich: Beschaffenheit und Zustand des angewendeten Thons; Temperatur beim Glühen des Ultramarinegemisches; Zeitdauer ihrer Einwirkung; Zustand der Aufgeschlossenheit des Thonerdesilicats im Glühprodukt, sonstige Aenderungen in seinem chemischen Bestande; endlich Dichte oder Lockerheit desselben.

In Bezug auf die geschilderte Unsicherheit im Erfolg ist nicht zu vergessen, dass die Ultramarinmutter zum Rösten auf Blau beim Arbeiten im Kleinen, in Porzellantiegeln etc. ebenfalls recht ungleiche Produkte liefert, wenn auch nicht in einem so ausgedehnten Maasse.

¹⁾ Das Blau aus Ultramarinmutter mit Kaolin ist im Trocknen beständig; nicht so das aus anderen Präparaten, aus Thon- und Kiesel-erde (s. weiter unten).

Die erste und wichtigste Voraussetzung zum Gelingen des Blau auf nassem Wege ist die, dass beim Glühen der Ultramarinmischung der Kaolin wirklich zur Aufschliessung kommt. Ist das gewonnene Glühprodukt nicht aufschliessbar in Säure, so ist es weder auf dem nassen noch feurigen Wege fähig Blau zu bilden; ist es aufschliessbar, so giebt es jederzeit Blau durch Rösten, aber keineswegs nothwendig auch Blau auf nassem Wege. Es können also im Glühprozess Ultramarinmuttern erfolgen, die auf beiden Wegen Blau liefern; aber auch solche, die es durch Rösten, nicht aber zugleich auf nassem Wege thun. Die Temperaturgrade zur Aufschliessung des Thonsilicates, diejenigen, bei denen die Befähigung des Glühproduktes zu Blau auf dem nassen Wege eintritt, die Temperatur endlich wo diese letztere zerstört wird, liegen von nur kleinen Intervallen getrennt, einander allzu nahe.

Zwischen den beiden Temperaturgrenzen, der zur Aufschliessung unerlässlichen und der das Gelingen unmöglich machenden, hat sich der Experimentirende auf einer so schmalen Bahn zu bewegen, dass ein Ueberschreiten nach links oder rechts kaum vermeidlich ist. Mit zu hohem Hitzgrad ist, trotz der Aufschliessbarkeit des Präparates, das Misslingen sicher; bei unvollkommener, nur theilweise eingetretener, noch nicht bis in's Innere der Körner vorgeschrittener Aufschliessung wird auf nassem Wege immer noch ein, wenn auch woniger lebhaftes, Blau erhalten.

Dass eine Ultramarinmischung allemal verloren ist, sobald sie in Fluss kommt beim Glühen, bedarf kaum der Erwähnung. Aber auch das Sintern ist ein Feind, mit dem man bei zu hoher Temperatur sofort handgemein wird. Man kann so gut wie sicher sein, dass ein Glühprodukt, welches sich beim Zerreiben in dem Mörser irgend sandig anfühlt, beim nassen Wege versagt; eine richtig geglühte Ultramarinmutter sollte sich beim Zerreiben im Mörser nur weich und sammtartig sanft anfühlen.

Denn die zweite wesentliche Vorbedingung zum Gelingen des Blau auf nassem Wege ist ein hochgehender Grad von Lockerheit, Durchdringlichkeit und Offenheit des molecularen

Gefüges. Der Werth der Aufschliessung ist nämlich nicht nur vom chemischen, sondern mindestens ebenso sehr vom mechanischen Gesichtspunkte aus aufzufassen. Das Eintreten von Alkali in das Silicat vermittelt anfangs jenen entscheidenden Grad von mechanischer Zugänglichkeit, darüber hinausgehende Temperaturgrade vermindern sie alsbald wieder in Folge der grossen Neigung der so alkalireichen Mischung, zu sintern.

Im Verlaufe des Glühens ändert die hellgelbe, durch das beigemengte Kohlenpulver graue Mischung zu Ultramarin alsbald mit der Bildung von Natriumpolysulfuret und der Aufschliessung des Thonerdesilicats die Farbe: sie geht zuerst in dunkleres Gelb, dann in Zimmtbraun, dann in Roth über. Im Allgemeinen ist die helle Farbe das Merkmal des unzureichenden, die braune Farbe des richtigen, die rothe Farbe die des übertriebenen Glühgrades. So giebt die Färbung des Glühproductes schon einigermaassen Anhalt zur Beurtheilung des zu gewärtigenden Erfolges im Voraus. Es können Proben äusserlich an der Tiegelwand schon merklich roth aussehen und geben noch Blau; umgekehrt können Proben schon ziemlich die richtige neutrale Färbung von Braun zeigen und liefern dennoch kein Blau. Die Farbe des Glühproductes und seine Gare für Bläuung auf nassem Wege decken sich demnach nur beiläufig nicht genau.

Der Punkt der Gare ist nämlich nicht schlechtweg von dem Eintreten und Erhalten des richtigen Temperaturgrades abhängig, sondern auch von der Zeitdauer, während welcher dieser richtige Hitzegrad wirkt. Denn er tritt ja nicht gleichzeitig für alle Theile der Mischung ein, sondern muss allmählich von Aussen in's Innere vordringen. Diese Wahrheit spiegelt sich schon in dem Umstande, dass die Glühproben nur ausnahmsweise ganz gleiche Färbung, vielmehr in den meisten Fällen ungleiche Färbung zeigen. Durch das nur langsame Vorschreiten der Hitze in die Mitte des Tiegels kann es kommen, dass der Kern des erhaltenen Kuchens erst zur Gare gelangt, nachdem seine Aussenschichte schon mehr oder weniger überhitzt ist; oder er bleibt ungar, während der äussere Theil gerade erst den richtigen Hitzegrad

erreicht hat. Nur wenn dieser voll und ohne Ueberschreitung hinreichend lange erhalten wird, ist ein gleichmässiges Produkt zu erwarten. Die Nothwendigkeit der Dauer des richtigen Glühgrades, die Zeitfrage also, liegt schon — und zwar ganz abgesehen von dem Blau auf nassem Wege — in der Natur der Aufschliessung selbst.

Das Thonerdesilicat verharrt während der ganzen Prozedur im festen Zustande. Das Alkali muss daher, wenn eine Aufschliessung erfolgen soll, in die Partikeln des Thons auf dem Wege der Cementation eindringen, was nur in allmählichem Vorschreiten von Schichte zu Schichte, von Molekül zu Molekül möglich ist. Dazu gehört immerhin Zeit, namentlich aber Zeit bei den mässigen Temperaturgraden, bei denen, wie im vorliegenden Falle, die Gare zur Bildung von Blau auf nassem Wege noch unzerstört bleibt.

Im Falle man die Glühprodukte aus den Ingredienzien des Ultramarin, wie oben empfohlen, mit Lösung von Natriumschwefelleber anstatt Wasser behandelt, ist auf die passende Beschaffenheit derselben Rücksicht zu nehmen. Sowohl die Natriumschwefelleber, als auch deren Lösung ist frisch zu bereiten; nicht nur länger aufbewahrt, sondern auch zum zweiten Male und öfter zu Ultramarin auf nassem Wege gebraucht, verlieren sie rasch ihre Wirksamkeit.

Ausser den genannten Bedingungen des Gelingens und Misslingens mögen, wie ich aus der grossen Unsicherheit des Erfolgs bei möglichster Vorsicht schliesse, noch anderweitige ihren Einfluss geltend machen, die mir nicht gelungen ist, bestimmt nachzuweisen.

Jene, bei übertriebenem Glühen erhaltenen rothen Glühprodukte sind anfangs von unscheinbarem violettem Ton, gehen dann mehr und mehr in einen lebhaften über und nehmen zuletzt eine ausgezeichnet schöne, pompejanisch rothe, in's Purpurne stechende Schattirung an. Solche Proben geben nach dem Auswaschen keinen weissen Ultramarin; sie hinterlassen vielmehr einen gelben bis braungelben Rückstand, dessen einzelne Körnchen unter dem Mikroskop durchsichtig gelb erscheinen, ganz wie das mit Schwefelnatrium gefärbte Glas. Offenbar ist in diesem Falle mit dem zu hohen Hitz-

grade Schwefelnatrium vom Silicat gebunden, bez. das Alkali des Silicats in Schwefelmetall verwandelt worden.

Die nicht gelungenen grauen Produkte, in denen nach dem Auswaschen ebensowenig, wie in den gelben oder braungelben, weder mit blossem Auge, noch im Mikroskop Blau wahrzunehmen ist, zeigen unter verschiedenen Umständen ein sehr verschiedenes Ansehen. Im trocknen Zustande erscheinen sie dem blossen Auge grau, unter dem Mikroskop weiss mit dunklen Einschlüssen. Mit Wasser oder besser mit Glycerin befeuchtet (durch Wegfallen des von der Oberfläche der Partikeln reflectirten Lichtes) dunkler, unter dem Mikroskop nicht homogen, sondern mit zahlreichen schwarzen Punkten durchsetzt. Zuweilen findet man statt der Punkte schwarze, etwas unregelmässige Linien in Gestalt von schmalen, zusammengefalteten Plättchen. Diese schwarzen Punkte oder Linien werden von heisser Lösung von Cyankalium mit dem etwa anhaftenden Schwefeleisen nicht entfernt.

Alle Glühprodukte nach Art der Ultramarinmutter sind nach dem Auswaschen unter dem Mikroskop betrachtet, im rein durchfallenden Lichte in der Regel völlig opak, also im Bilde schwarz. Zuweilen findet man an den einzelnen Partikeln theilweise durchsichtige, theilweise opake Stellen. Im auffallenden Lichte (wenn man das durchfallende gänzlich abschützt) erscheinen sie dann unter ganz verschiedenem Ansehen, die Farbe weiss oder graulich und gelblich, weil man sie dann lediglich in dem von ihnen reflectirten Lichte sieht. — Dieses Verhalten gegen das Licht nach beiden Richtungen gilt für den gewöhnlichen weissen Ultramarin in gleicher Weise. Auch die Schwefelblumen verhalten sich so; sie sind im reflectirten Lichte gelb, im durchfallenden opak, während Stangenschwefel in letzterem gelb und durchsichtig erscheint.

Ein weiterer störender Umstand, mit dem man fortwährend bei Versuchen, wie die in Rede stehenden, zu thun hat, ist das Auftreten von Schwefeleisen. Wenn man auch mit reinem kohlensaurem Natrium arbeitet, so ist doch der Kaolin kaum je frei von Eisen, ebensowenig ist es der

Schwefel. Schwefelblumen geben an verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wenn damit digerirt, stets sehr nachweisbare Mengen von Eisen ab; aber es wird auch bei wiederholter Behandlung nie vollständig ausgezogen. Denn ein Theil Eisen ist in den Partikeln des Schwefels eingeschlossen und so für die Säure unzugänglich. Beim Auswaschen der Ultramarinmutter, namentlich mit heissem Wasser, erscheint das Schwefeleisen zum Theil in Verbindung mit Schwefelnatrium in der bekannten flaschen-grünen Farbe der Lösung, theils als schwarzer — unter dem Mikroskop oft als schöne metallglänzende Kryställchen erscheinender — Niederschlag. Schwarze Körper wie Schwefeleisen geben mit weissen oder sehr hellfarbigen Substanzen gemischt leicht eine Art blauen Farbenton. So z. B. wenn man einen schwarzen Körper durch eine Flüssigkeitsschicht mit milchig gefälligtem Schwefel betrachtet. Hat man doch seiner Zeit das Ultramarinblau auf feurigem Wege aus diesem optischen Phänomen erklären wollen: schwarzes Schwefelaluminium im farblosen pulverigen Silicat. Schwefelaluminium ist in Ultramarinmutter unmöglich, abgesehen davon, dass es nicht schwarz ist. Schwefeleisen ist zwar vorhanden, hat aber mit der blauen Farbe nichts zu thun, denn das Blau auf nassem Wege wird durch Digestion mit Lösung von Cyankalium keineswegs entfärbt, so wenig wie der gewöhnliche Ultramarin. Dagegen kann man öfter beobachten, dass Proben von Ultramarinmutter zu Blau auf nassem Wege zunächst einen schwarzgrauen Rückstand hinterlassen, der sich im Trocknen unter Aufhellen der Farbe zusehends bläut. Das Blau ist dabei durch Schwefeleisen verdeckt; indem es sich an der Luft oxydirt, wird das Blau blosgelegt. Solche Präparate lassen sich mit Cyankalium sehr gut zu zwar hellen, aber auch viel klareren Tönen reinigen.

Als Rohmaterial für die Studien, deren Ergebnisse im Vorstehenden theilweise mitgetheilt worden, diente geschlämmter Kaolin von der Porzellaufabrik Fürstenberg an der Weser¹⁾, der in nichts irgend Wesentlichem von der gewöhn-

¹⁾ Fundort bei Halle.

lichen Beschaffenheit und dem chemischen Bestande dieser Fossilien abweicht; er enthielt in 100 Theilen:

Kieselerde	Thonerde ¹⁾	Wasser	Kali	Kalk
46,83	40,25	12,60	0,87	Spur = 100,65

Diese Zahlen entsprechen dem Atomverhältniss:



Als Ultramarinmischung ist die auch in früheren Mittheilungen gebrauchte von Gentele beibehalten, nämlich:

Geschlämmter Kaolin	Kohlensaures Natron ²⁾	Schwefelblumen
100	100	60 Thele.

Es hat sich jedoch zweckmässig erwiesen, den Schwefelzusatz zu erhöhen und gleiche Theile der drei Bestandtheile zu nehmen.

Zur Umwandlung der Mischung in Ultramarinmutter bediente man sich zunächst der Porzellantiegel und eines Argandbrenners nach Muencke. Grössere Tiegel geben schon ihres Umfanges wegen viel zu ungleiche Erhitzung; man gab daher den kleineren, 15—20 Grm. Mischung fassend, den Vorzug. Die Mischung wurde jederzeit fest in den Tiegel eingedrückt und mit einer zusammengedrückten Schicht Kohlenpulver von 5—6 Mm. Stärke, dann mit dem Porzellandeckel bedeckt. Während des Glühens ist nichts bemerklich als eine unbedeutende kaum wahrnehmbare und rasch verschwindende Schwefelflamme. Nach dem Erkalten und Abschütten der Kohlendecke findet man das Glühprodukt als zusammenhängenden Kuchen von der Form des Tiegels; mit einem weichen Pinsel lässt er sich rein und nett von den wenigen anhaftenden Kohlentheilchen befreien. Man glühte so bei verschiedenen Höhen, verschiedener Luftspeisung der Flammen, sowie bei verschiedener Stellung des Tiegels in der letzteren, um an der Hand der Erfahrung die geeignetste Behandlung kennen zu lernen. Aber es zeigte sich, dass man nicht blos bei verschiedenen Stellungen, sondern auch bei so weit thunlich gleicher Stellung

¹⁾ Mit einer Spur von Eisen.

²⁾ Wasserfrei.

von Flamme und Tiegel, Resultate von ungleicher, oft auffallend abweichender Beschaffenheit erhielt.¹⁾

Die grosse Unsicherheit in Bezug auf die Temperatur der freien Flamme, — schon die Schwankungen des Gasdrucks wie sie im Verlaufe des Tages stattfinden, spiegelt sich deutlich im Produkte ab — führte auf den Gedanken, Versuche mit dem bei der Analyse organischer Verbindungen gebräuchlichen Ofen für Glasröhren mit Gasfeuer zu machen. Die Versuche mit der Mischung nach Gentele in Glasröhren in diesem Ofen scheiterten a limine an der Unmöglichkeit, die Temperatur, auch bei höchstem Stande der Gasflamme, auf den erforderlichen Grad zu bringen. Die Glühprodukte erschienen allerdings sehr gleichmässig in der Farbe, aber sie kamen immer nur nach dem Erkalten gelb, höchstens lehmfarben, also ungar, auch nach 2—3 Stunden langer Dauer der Operation. Der überschüssige Schwefel, der beim Glühen im Schmelztiegel fast unmerklich verbrennt, sublimirt im Rohr in ganzen Krusten. Wenn sich beim Erkalten der Schwefeldampf rückwärts im Glühprodukt niederschlägt, so bildet er einen lackartigen Ueberzug und macht es damit unbrauchbar.

Die Schwierigkeit, ein zur Umwandlung in Blau auf nassem Wege geeignetes Glühprodukt zu erzielen, liegt, wie bereits dargelegt, vor allen Dingen in dem Umstande, dass der Temperaturgrad zur Aufschliessung des Thonerdesilikats und der zur Bildung von Blau erforderliche, nur von einem sehr kleinen Temperaturintervall getrennt sind. Der Gedanke lag nahe, die beiden Prozesse zu trennen, d. h. den Kaolin erst für sich aufzuschliessen und dann aus dem aufgeschlossenen Kaolin Ultramarinmutter zum Bläuen auf nassem Wege herzustellen. Die an dieses Verfahren geknüpften Erwartungen erfüllten sich jedoch im Ganzen nicht befriedigend.

Kaolin mit drei Theilen kohlen-saurem Natrium in einem

¹⁾ Am vortheilhaftesten beim Glühen im Porzellantiegel ergab sich eine Stellung der Flamme, wobei der Tiegel sich etwas mit Russ beschlägt und die Flamme mit schwach leuchtender Spitze brennt.

hessischen Tiegel aufgeschlossen, zur Ultramarinmutter benutzt, liefert zwar ein in Säure vollständig lösliches, aber auffallend festes, zähes, steiniges und sehr schwer zu pulverndes Produkt. Unmittelbar, wie es gewonnen wird, selbst in staubfeines Pulver zerrieben und gesiebt, ist es der Bildung von Blau auf nassem Wege in der beschriebenen Weise ganz und gar unfähig.

Von der Annahme ausgehend, dass der aufgeschlossene Kaolin, mit soviel Schwefel vermischt, als seinem Natrongehalt entspricht, in der Hauptsache gleichwerthig sei mit rohem Kaolin, dem Schwefel und Natrium beigegeben, verfuhr man demgemäss. Der aufgeschlossene Kaolin enthielt im Ganzen 47 Proc. Natron (= 80 Proc. Carbonat), welche nach Gentele das 0,6fache oder 48 Proc. Schwefel verlangen. In beiden Fällen entsteht in der Glühhitze Schwefelnatrium, nur beim aufgeschlossenen Kaolin eher zum Vorthail weit mehr, nämlich das $2\frac{2}{3}$ fache. Allein weder bei hoher noch bei niederer Temperatur, weder bei längerer noch kürzerer Dauer der Erhitzung war durch Behandlung mit Lösung von Schwefelleber und darauf folgendem Auswaschen eine Spur von Blau zu erhalten.

Anders, wenn auch nicht nach Wunsch befriedigend, gestalten sich die Dinge, wenn man den aufgeschlossenen Kaolin vor der Anwendung von dem überschüssigen Carbonat befreit. Er verhält sich einigermassen hydraulisch, ist sehr geneigt, bei unvorsichtigem Einbringen in das Wasser sich zu ziemlich compacten Klumpen zusammenzuballen. Diese, ebenso Stücke von nur gröblich zerschlagenem Material, widerstehen dem völligen Auswaschen dann sehr lange. Dagegen kommt man verhältnissmässig leicht zum Ziel, wenn man das staubfein gepulverte Material in einen grossen Ueberschuss von Wasser einlaufen lässt unter stetem Umrühren. Man befördert die Auflösung des überschüssigen kohlensauren Natriums durch Wärme und erneuert das Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Der so ausgewaschene, bei 100° getrocknete Kaolin giebt beim Glühen Wasser ab; der Glührückstand gab 35,80 Proc. Kieselerde und 30,25 Proc. Thonerde, entsprechend dem

Atomverhältniss 2,03:1, also wie vor der Aufschliessung; der Rest = 32,95 Proc. ist Natron.

In derselben Weise behandelt, wie den bloß geschlemmten nicht aufgeschlossenen Kaolin — also mit kohlensaurem Natrium¹⁾ und Schwefel gemischt und geglüht —, erhält man durch Uebergiessen des Glühproduktes mit Wasser oder Lösung von Natriumschwefelleber ähnliche Resultate wie bei jenem, aber bessere nicht. Denn die erwartete grössere Sicherheit und Zuverlässigkeit der Operation in Bezug auf das Ergebniss erfüllten sich nicht. Man erhielt nach dem Auswaschen der Natriumschwefelleber Rückstände von sehr verschiedenem Ansehen, je nachdem man den passenden Temperaturgrad beim Glühen der Ultramarinmutter mehr oder weniger getroffen; in der Regel gut mittelblau und in beiden Fällen anscheinend homogen; bei weniger günstigem Gang ebenso lichtblau. In beiden Fällen erscheint das Produkt im Mikroskop schon bei mässiger Vergrösserung als Gemenge von hellen farblosen und tiefblauen Körnern. Ist das Glühprodukt mehr grobkörnig ausgefallen, so unterscheidet schon das blosse Auge jene beiden Arten Körner deutlich im Gemenge. Im Ganzen hat sich die vorläufige Aufschliessung des Kaolin nicht eben als Fortschritt bewährt, man erhält mit dem unaufgeschlossenen Kaolin viel leichter Blau von tief dunkelblauen Tönen, also weniger gemischt mit ungefärbten Theilen.

Anstatt den aufgeschlossenen Kaolin unmittelbar auszuwaschen, kann man auch den Ueberschuss des Natriumcarbonats vorher mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiren, bis eben kein Aufbrausen mehr erfolgt. Das Auswaschen geht dann bedeutend leichter. Das Produkt ist, ohne wesentliche Abweichungen in seinem chemischen Bestande von etwas anderem Ansehen, namentlich im nassen Zustande von dem eines aufgequollenen Niederschlags; getrocknet ist es ein leichter subtiler Staub. Es ist zur Annahme der blauen Farbe auf nassem Wege geeigneter, aber im Erfolg nicht

¹⁾ Das bereits im Aufschliessungsprodukt enthaltene Natrium in Aarechnung gebracht.

gerade sicherer als der direct mit Wasser ausgewaschene Kaolin. Die Farben kommen reiner, aber ebenfalls als hellblaue und mittelblaue Gemenge aus gefärbten und ungefärbten Theilchen. Auch durch länger dauerndes Glühen liess sich die Farbe nicht vertiefen. Eine Probe mit je dem halben Gewicht Natriumcarbonat und entsprechendem Zusatz von Schwefel, über dem Brenner von Muencke mit eben noch etwas leuchtender Spitze 80 Minuten lang erhitzt, gab ein schönes volles mittelblau. Als man dieselbe Mischung, um den angemessenen Hitzgrad auch auf die inneren Theile der Mischung im Tiegel vordringen zu lassen, derselben Flamme bei gleicher Einstellung nun 1 Stunde und $1\frac{1}{2}$ Stunden aussetzte, war alle Fähigkeit der Färbung auf nassem Wege verschwunden.

Wiederum verschiedene Erscheinungen traten ein, als man den aufgeschlossenen Kaolin ganz in Chlorwasserstoffsäure löste und aus der Lösung mit Ammoniak fällte. Der Niederschlag ist gallertartig, voluminös, nach dem Auswaschen und Trocknen stark schwindend. Das Atomverhältniss der beiden Hauptbestandtheile des Niederschlages ist immer noch wie im natürlichen Kaolin (in vier Analysen wurde auf 1 At. Al_2O_3 gefunden nach einander 1,94—1,97—1,91—1,93 At. SiO_2), allein er enthält bei 100° getrocknet, neben Natron noch Ammoniak, welches beim Erhitzen mit dem gebundenen Wasser reichlich abgeht. — Nach Gentele's Vorschrift mit kohlen saurem Natrium und Schwefel erhitzt, dann wie angegeben mit Lösung von Schwefelleber übergossen und längere Zeit stehen gelassen, erhält man beim Auswaschen meist hell- bis dunkelgraue Produkte, die weder im Mikroskop noch mit blossem Auge irgend Blau enthalten. Nur bei sehr günstigem Ausfall des Erhitzens mit Schwefelleber finden sich schwach und mattblaue Körner beigemengt. Das Verhalten des gelösten und wieder gefällten Kaolin zeigt schon viel Aehnlichkeit mit dem des folgenden Präparates, nämlich des Produktes der Fällung von Wasserglas mit Alaun.

Der für die vorliegenden Zwecke benutzte Niederschlag war mittelst käuflichen Wasserglases erzeugt; es enthielt

388 Knapp: Ultramarinblau auf nassem Wege.

68 Proc. Wasser und 32 Proc. Natronsilicat, das letztere bestand aus 3 At. SiO_2 auf 1 At. NaO nach zwei übereinstimmenden Analysen:

	Gefunden.		Berechnet.
Kieselerde	23,68	24,08	23,88
Natron	7,95	8,08	8,01

Je 3 At. dieses Natronsilicates bedürfen zur Umsetzung 1 At. der schwefelsauren Thonerde des Alauns, so dass schwefelsaures Natrium entsteht und ein Niederschlag, welcher auf 11 At. SiO_2 , 1 At. Al_2O_3 enthält. Er bestand nach der Analyse in der That aus:

	Kieselerde	Thonerde	Wasser, geb.
pCt.	69,08	10,83	20,14
Gefordert sind:	„ 68,85	10,66	20,49

Wird dieser gallertartige, nach dem Trocknen sehr lose und zertheilte Niederschlag nach dem zu Blau auf nassem Wege gegebenen Verfahren behandelt — also zuerst mit Schwefelleber geglüht, dann mit Lösung derselben übergossen und längere Zeit stehen gelassen —, so erhält man ein Produkt, welches beim Auswaschen schon unter dem gelben Waschwasser tiefblau am Boden liegt, aber mit fortgesetzter Entfernung der Schwefelleber durch Waschen sichtlich bleicht und im Trocknen an der Luft gänzlich die Farbe verliert. Sehr rasch gewaschen und mit dem Rest des abgegossenen Waschwassers in ein Glasrohr eingeschmolzen. hält sich das Blau, soweit es beim Verschluss noch vorhanden war. Auch im günstigsten Fall erhielt man ohne Abschluss der Luft nur äusserst helle Töne des getrockneten Präparates.

Man sieht aus den Versuchen mit den letzteren Präparaten, zunächst den mit aufgeschlossenem, mit oder ohne Säure ausgewaschenem Kaolin, dass bei gleicher chemischer Zusammensetzung — abgesehen von Glühtemperatur, Dauer des Glühens etc. — die physikalische Beschaffenheit (Dichte, Lockerheit), ein Wort mitspricht; ebenso das Verhalten im Feuer an sich, vor der Einwirkung des Schwefelnatriums.

Bei dem Präparat aus Wasserglas durch Fällung mit Alaun hat die starke Verschiebung im Atomverhältniss der Kieselerde und Thonerde (von 2:1 auf 11:1) die Möglichkeit der Bildung von Blau noch nicht aufgehoben; dagegen ist der Widerstand des Blau gegen die Luft gebrochen.

Während mit dem vorläufigen Aufschliessen des Kaolins für sich eine Schwierigkeit gehoben war, ist damit eine neue hinzugekommen. Wie aus den mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, ist dies aller Wahrscheinlichkeit nach der physikalische Zustand der Theilchen des gewaschenen, aufgeschlossenen Kaolins. Sie sind nämlich, ganz wie vor dem Auswaschen, sehr dicht, sehr geschlossen, fest und steinig, so dass trotz des feinen Pulvers die im Glühen entstehende Schwefelleber nur schwierig und langsam in das Innere vordringt. Der vor dem Auswaschen mit Chlorwasserstoff gesättigte, aufgeschlossene Kaolin hat im Gegensatz zu dem unmittelbar mit Wasser ausgewaschenen den Vorzug, dass er ein ungemein weiches, zartes, höchst zertheiltes, im Mörser mit dem Pistill sich saft anführendes Pulver darstellt. Dieser Vortheil wird indessen von dem Umstande wieder grossentheils aufgehoben, dass der saturirte Kaolin nach dem Verluste seines gebundenen Wassers in der Glühhitze alsbald in einen dichten, schweren und unvollkommen aufschliessbaren Zustand übergeht. Diese Abgabe von Wasser findet aber schon weit früher statt, als eine Wirkung der Natriumschwefelleber Platz greifen kann.

Der aus seiner Auflösung in Chlorwasserstoffsäure gefällte Kaolin, sowie der Niederschlag aus Wasserglas mit Alaun bieten sich der Bildung der blauen Farbe zwar willig, vermögen sie aber nicht unter Concurrenz von Wasser und Luftzutritt festzuhalten, offenbar im Zusammenhang mit dem Mangel an feuerbeständigem Alkali.

Aus den im Vorstehenden vorgetragenen Beobachtungen — und nur solche sind zunächst in Betracht zu ziehen — ergeben sich die folgenden Thatsachen:

Das durch Rösten der Ultramarinmutter entstehende Blau kann auch auf nassem Wege erhalten werden.

Zu dem Zwecke muss das Thonerdesilicat mit kohlen-saurem Natrium und Schwefel (bez. mit vorher geschmolzener Natriumschwefelleber) auf einen bestimmten Grad erhitzt, und das Glühprodukt dann einige Zeit mit einer Lösung von Natriumschwefelleber digerirt werden.

Kaolin, aufgeschlossen oder nicht, sowie ähnliche Thonerdesilicate direct mit einer Lösung von Natriumschwefelleber übergossen, verhalten sich indifferent und geben selbst nach Monaten kein Blau.

Nachdem diese Punkte festgestellt sind, ist demnächst die Frage zu erörtern, ob und inwieweit die einzelnen näherten Bestandtheile des Kaolin etwa zur Bildung von Ultramarinblau befähigt sind.

Braunschweig, im August 1885.

Ueber das Verhalten von seleniger zu schwefliger Säure;

von

Hans Schulze.

Die Reduction der selenigen Säure zu Selen durch schweflige Säure vollzieht sich gemäss allgemein verbreiteter Ansicht nur bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure. Diese Meinung scheint zuerst von H. Rose ausgesprochen worden zu sein, und zwar lautet der betreffende Passus¹⁾:

„Das beste Fällungsmittel des Selen, wenn es als selenige Säure aufgelöst ist, ist die schweflige Säure. Bei dieser Fällung ist indessen zu bemerken, dass in einer Lösung von reiner seleniger Säure durch schweflige Säure gar kein Selen reducirt wird, auch nicht beim Erhitzen. Erst nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure beginnt die Reduction durch schweflige Säure.“

¹⁾ Rose, Pogg. Ann. 118, S. 472.

Angesichts dessen war es mir eine sehr auffällige Beobachtung, als ich gelegentlich bei der Vermischung rein wässriger Lösung von seleniger und von schwefliger Säure bemerkte, dass die Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm, sich mehr und mehr und endlich bis zur Undurchsichtigkeit verdunkelte, und dass sich schliesslich eine reichliche Menge von Selen als rother Niederschlag abschied. Es gelang mir nicht ohne Weiteres, die Reaction wiederholt hervorzurufen. Die Mischung beider Lösungen blieb meistens anscheinend unverändert; bei einigen Versuchen färbte sie sich mehr oder weniger satt gelb, wohl auch rothgelb bis gelbroth, ohne dass ich indess vermocht hätte, die Reaction in der beim ersten Male beobachteten charakteristischen Weise hervorzurufen.

Da zu all' diesen Versuchen dieselben Lösungen dienten, so konnte die Ursache der auffälligen Verschiedenheiten im Verhalten der Mischungen nur in den wechselnden Mengenverhältnissen gesucht werden, in denen schweflige Säure und selenige Säure zufälliger Weise zusammentrafen.

Für eine weitere Verfolgung der Reaction war es nothwendig, Lösungen von bekanntem Gehalte zu verwenden, um durch eine Reihe höchst einfacher aber systematisch durchgeführter Versuche zu erfahren, in welchem Sinne das Quantitätsverhältniss zwischen seleniger und schwefliger Säure die Reduction beeinflusst und bedingt.

Die Lösung der ersteren enthielt im

Cubikcentimeter	0,040 Grm. SeO_2
	(1 Grm. in 25 Ccm.)

und

die Lösung der schwefligen Säure im

Cubikcentimeter	0,047 Grm. SO_2
---------------------------	--------------------------

Bei Anwendung wechselnder Quantitäten dieser Lösungen wurden folgende Resultate gewonnen:

SO ₂ - Lösg. Ccm.	SeO ₂ - Lösg. Ccm.	Verhalten der Mischungen (im Probircylinder).	
10	0,1	Keine Veränderung	} nach 24 Stunden noch ganz unverändert.
10	1	Keine Veränderung	
10	2	Spuren von Gelbfärbung	} nach 24 Stunden zeigt die Mischung grüne Fluorescenz, die von höchst geringen Mengen fein vertheilten Selens herrührt.
10	3	Spuren von Gelbfärbung	
10	4	Schwache Gelbfärbung; nach 24 Stunden Abscheidung von wenig Selen am Boden und an den Wandungen. letztere in Form eines zarten spiegelnden Häutchens bedeckend.	
10	5	Gelbfärbung; binnen 30 Minuten Abscheidung fein vertheilten Selens, welches der Flüssigkeit grüne Fluorescenz ertheilt; nach 24 Stunden ähnliche Erscheinungen wie bei 10 : 4, nur stärker auftretend.	
10	7	Die Mischung nimmt eine rothgelbe Färbung an; nach 24 Stunden haben sich blutroth durchsichtige Selenhäute an den Wandungen abgelagert.	
10	10	Die Mischung färbt sich in raschen Uebergängen gelb, rothgelb, gelbroth, columbinroth, blutroth, und wird binnen 2 Minuten trübe und undurchsichtig; nach 24 Stunden hat sich in der wieder gelbroth gewordenen Flüssigkeit eine reichliche Menge Selen abgeschieden. Die filtrirte Lösung giebt beim Erhitzen mit Salzsäure und schwefliger Säure noch eine leichte Selenfällung.	
8	10	Tiefrothe Färbung der Lösung; nach 24 Stunden wie 10 : 7.	
4	10	Rothgelbe Färbung der Lösung; nach 24 Stunden etwa wie 10 : 7, nur etwas schwächer.	
2	10	Spuren von Gelbfärbung; weiteres Verhalten etwa wie 10 : 3.	
1	10	Anfangs keine Veränderung; nach 24 Stunden leichte röthliche Trübung.	

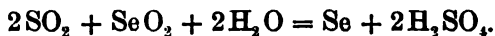
Die in der Tabelle niedergelegten Beobachtungen bestätigen zunächst, dass schweflige Säure in der That auch bei Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure Selendioxyd zu reduciren vermag. Sie lehren ferner, dass es dabei keineswegs gleichgiltig ist, in welchem Mengenverhältniss beide Stoffe zusammentreffen, dass vielmehr ein gewisses Verhältniss existirt, bei dessen Einhaltung der Reductionsprocess

sich fast oder ganz vollständig vollzieht, während bei jeder Abweichung noch der einen oder der anderen Seite, d. h. bei einem Vorwalten der einen oder der anderen Verbindung die Reduction unvollständig ist oder ganz ausbleibt. Endlich machen es die Färbungserscheinungen, die in den gemischten Lösungen auftreten, höchst wahrscheinlich, dass für das an sich unlösliche Selen ebenso ein wasserlöslicher Zustand existirt wie für Eisenhydroxyd, Kieselsäure, Arsentrisulfid und andere für gewöhnlich unlösliche Körper, die unter gewissen Verhältnissen colloide Lösungen zu bilden vermögen.

Die zu den Orientierungsversuchen dienenden Lösungen von schwefliger und seleniger Säure hatten zufällig eine solche Concentration, dass beim Vermischen gleiche Volumina die tiefgreifendste Reaction eintrat. Dieses Verhältniss entspricht der Einwirkung von

0,0470 Gewichtsthln. SO_2 auf 0,0400 Gewichtsthle. SeO_2 ,
d. h. einem Molecularverhältniss von 0,735 : 0,361
oder von 2,04 : 1

Die Reduction von seleniger Säure durch schweflige Säure vollzieht sich demnach auch in rein wässriger Lösung, wenn beide Stoffe im Molecularverhältniss von 2 : 1 auf einander einwirken, d. h. wenn die zur Reduction der selenigen Säure theoretisch nöthige Menge von schwefliger Säure weder über- noch unterschritten ist; denn der Reducionsvorgang findet seinen Ausdruck bekanntlich in der Gleichung:



Vielfache weitere Versuche mit Lösungen verschiedener Concentration führten zu dem Resultate, dass bei sorgfältiger Einhaltung jenes molekularen Verhältnisses die Reduction des Selen in der That eine vollständige ist, während bei auch nur geringen Abweichungen Antheile von Selen in Lösung bleiben. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, dass selbst bei genauester Bemessung der relativen Quantitäten die Fällung dann leicht unvollständig bleibt, wenn beide Lösungen allmählich und zwar so vermischt werden,

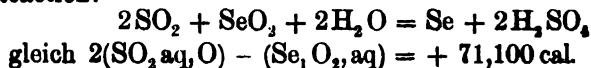
dass im Anfang die eine von beiden längere Zeit vorwaltet. Endlich ergab sich auch noch, dass die Concentration der Flüssigkeiten die Geschwindigkeit der Reaction wesentlich beeinflusst, und zwar derart, dass die oben geschilderten Färbungsübergänge sich um so langsamer vollziehen, je stärker die Lösungen verdünnt sind.

Thermochemische Verhältnisse.

Die Reduction von seleniger Säure durch schweflige Säure ist ein Process, der mit fühlbarer Wärmeentwicklung verknüpft ist. Beim Vermischen von 10 Ccm. der einen mit 10 Ccm. der Anderen Lösung (oberiger Concentration), stieg die Temperatur von 11,5° auf 22°, während 5 Ccm. einer concentrirteren Selenigsäurelösung, die 1 Grm. SeO_2 enthielten, sich mit der stöchiometrisch nothwendigen Menge Schwefligsäurelösung von 14° auf 28° erhitzen (vergl. auch folgendes Capitel). Ich muss mich mit der einfachen Constatirung der Wärmeentbindung begnügen, ohne calorimetrische Werthe beifügen zu können.

Uebrigens gestatten die bis jetzt veröffentlichten thermochemischen Daten sehr wohl eine Berechnung der Wärmemenge, die bei der Reduction der selenigen Säure frei wird.

J. Thomsen hat durch Zersetzung des der selenigen Säure entsprechenden Chlorides mittels Wassers, wie auch durch Reduction einer salzsauren Selenigsäurelösung mittels Natriumsulphydrates die Bildungswärme der selenigen Säure in wässriger Lösung ($\text{Se}, \text{O}_2, \text{aq}$) zu 56,160 cal., und die Oxydationswärme gelöster schwefliger Säure ($\text{SO}_2, \text{aq}, \text{O}$) zu 63,630 cal. ermittelt. Demgemäss ist der thermische Effect der Reaction:



Einer so bedeutenden Wärmeentbindung entspricht es denn auch, dass der Process unmittelbar verläuft und zu seiner Einleitung keiner fremden Energie bedarf.

Aber auch für die eventuelle Reaction zwischen den wasserfreien Verbindungen berechnet sich ein positiver

Effect. Unter Berücksichtigung der negativen Lösungswärme der selenigen Säure im Betrage von $- 918$ cal. hat Thomsen die Bildungswärme der wasserfreien Verbindung (Se, O_2) zu $57,079$ cal. berechnet und ferner die Oxydationswärme wasserfreier schwefliger Säure zu (flüssigem) Schwefelsäureanhydrid (SO_2, O) zu $32,160$ cal. bestimmt, woraus sich für die Reaction $2\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 = \text{Se} + 2\text{SO}_3$ ein Effect von ca. $+ 7241$ cal. berechnet (der nur um die Verdampfungswärme des Schwefelsäureanhydrides zu hoch ist.) Indess zeigt der Versuch, dass sich wasserfreie selenige Säure durch wasserfreie schweflige Säure bei keiner Temperatur reduciren lässt; man kann erstere in einem Strome von schwefliger Säure ohne Veränderung sublimiren, und nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird sie geröthet. — Es ist wohl nicht unwahrscheinlich, dass die für den Eintritt der Reaction nöthige Temperatur höher als die Dissociationstemperatur des Schwefelsäureanhydrides liegt.

Selenigsäurelösungen und gasförmige schweflige Säure.

Wenn man zur Reduction von gelöster seleniger Säure gasförmige schweflige Säure verwendet, wenn also die letztere als Gastrom in Selenigsäurelösungen eintritt, so ist die Reactionswärme noch beträchtlicher als bei Vermischung der Lösungen. Sie übersteigt jenen Werth um den Betrag der Lösungswärme der schwefligen Säure, d. h. um ca. 2.7700 cal., und ergiebt sich, da $(\text{SO}_2, \text{O}, \text{aq}) = 71,330$ cal., zu $+ 86,500$ cal.

Concentrirtere Lösungen von seleniger Säure werden in der That durch gasförmige schweflige Säure sehr leicht und unter bedeutender Wärmeentbindung reducirt, die um so fühlbarer wird, als sich die entwickelte Wärme nur auf ein kleines Quantum Lösung vertheilt. Beim Einleiten von schwefliger Säure in 10 Ccm. einer Auflösung von 2 Grm. seleniger Säure stieg die Temperatur unter Ausfällung des Selens von 14° auf 96° . Eine verdünntere Lösung von 1 Grm. seleniger Säure zu 20 Ccm. erhitzte sich von 17° auf 50° ; sie färbte sich dabei in raschen Uebergängen gelb,

gelbroth, blutroth und wurde alsdann trübe. Verdünnte man die eben trüb gewordene Flüssigkeit sofort, so resultirte eine klare tiefrothe Lösung, während sich bei fortgesetztem Einleiten des Gases dunkles Selen absetzte, und die Flüssigkeit alsdann auf Wasserzusatz nicht mehr klar wurde. Jene Farbübergänge vollziehen sich um so langsamer, je verdünnter die Auflösungen der selenigen Säure sind. Eine Auflösung von 1 Grm. in 150 Ccm. Wasser wird nur noch gelb, nicht mehr roth gefärbt, und bei einer Verdünnung von 200 Theilen Wasser auf 1 Theil seleniger Säure scheint die Grenze zu liegen, oberhalb welcher die schweflige Säure wirkungslos bleibt. Solche verdünnte und mit schwefliger Säure beladene Lösungen pflegen allmählig und besonders im Sonnenlichte kleine Mengen von Selen und zwar in Form feiner schwebender Theilchen oder auch in Form roth durchsichtiger spiegelnder Häutchen abzuscheiden, welche die belichteten Glaswandungen belegen.

Im Gegensatze zu den kalten Lösungen werden heisse Auflösungen der selenigen Säure auch noch bei sehr starker Verdünnung durch gasförmige schweflige Säure ausgefällt. Die Färbungserscheinungen treten in ihnen nur ganz flüchtig vorübergehend auf und machen rasch der Abscheidung unlöslichen Selens Platz.

Es ist bemerkenswerth, dass gasförmige schweflige Säure die Selenigsäurelösungen selten ganz vollständig ausfällt, gleichviel ob sie concentrirt oder verdünnt sind.

Selen in colloidalen Lösung.

Wir kennen eine Menge chemischer Reactionen, bei denen an Stelle eines erwarteten Niederschlages nur eine Färbung der Flüssigkeit bemerkbar wird, sobald letztere stark verdünnt ist oder auch wenig von fremden gelösten Stoffen, wie insbesondere von anorganischen Salzen und Säuren enthält. Die bisher gewonnenen Erfahrungen weisen uns in solchen Fällen mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hin, dass die betreffenden für gewöhnlich unlöslichen Körper sich vorübergehend oder dauernd in einem colloidalen Zustand befinden. Es lag darum die Vermuthung sehr nahe,

dass auch die bei der Reduction von seleniger Säure durch schweflige Säure in rein wässriger Lösung auftretenden Färbungen von der Bildung einer colloïden Lösung und zwar von dem Auftreten colloïdgelösten Selens herrühren möchten. Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt; und mehr noch — es hat sich sogar ergeben, dass auch das als Niederschlag abgeschiedene Selen geraume Zeit hindurch Wasserlöslichkeit besitzt.

Wenn man Lösungen von schwefliger und von seleniger Säure genau in dem für die Reduction nothwendigen stöchiometrischen Verhältnisse vermischt, so vollziehen sich die Farbewandlungen von gelb in rothgelb, gelbroth und blutroth ungemein rasch, und aus der alsdann undurchsichtig werdenden Flüssigkeit scheidet sich binnen Kurzem ein dunkelrother Niederschlag, währenddem die Lösung wieder durchsichtig wird, aber tiefroth gefärbt bleibt. Der Niederschlag besteht aus wasserlöslichem Selen, das zur Abscheidung gelangt, weil die Menge des vorhandenen Wassers zu seiner Auflösung nicht genügt. Dieser Selenniederschlag bleibt darum aus, wenn die verwendeten Lösungen verdünnt sind. Er löst sich auf Zusatz von Wasser vollkommen zur klaren rothen Flüssigkeit auf. Die eigenthümliche neue Modification des Selens bewahrt ihre Wasserlöslichkeit einige Zeit hindurch, geht aber unter allen Umständen allmählich in den unlöslichen Zustand über. Der Einfluss der Belichtung auf diesen Uebergang ist ganz unverkennbar. Das im Dunkeln erzeugte und im Dunkeln unter der Flüssigkeit aufbewahrte Selen löst sich nach noch viel längerer Zeit (oft noch nach 24 Stunden) in einem Ueberschuss von Wasser auf, als das dem zerstreuten oder gar dem directen Sonnenlichte ausgesetzte Selen.

Auch die rothen Lösungen selbst verhalten sich verschieden, je nachdem sie belichtet werden oder nicht. Im zerstreuten oder directen Sonnenlichte setzen sie an den Wandungen, und zwar am stärksten an der am meisten belichteten Seite, die bereits oben mehrmals erwähnten spiegelnden Häutchen roth durchsichtigen Selenes ab, während

im Dunkeln sich viel unbedeutendere Mengen von Selen in feinen Partikeln niederschlagen.

Die rothen Lösungen wurden dialysirt, und es gelang dabei sehr leicht, neutrale Flüssigkeiten zu gewinnen, die als einzigen gelösten Bestandtheil Selen enthalten. Sie sind den colloïden Antimontrisulfid-Lösungen ausserordentlich ähnlich. Auch sie besitzen im durchfallenden Lichte rothe Farbe und erscheinen im auffallenden Lichte rothbraun und undurchsichtig. Es scheint in der That, dass die Fluorescenz eine allen farbigen colloïdalen Lösungen zukommende Eigenschaft ist.

Das colloïdal gelöste Selen hat starkes Färbungsvermögen. Lösungen von 1 Theil Selen in 10,000 Theilen Wassers erscheinen im Probircylinder noch rothgelb und zeigen die Fluorescenz mit voller Deutlichkeit.

Werden die rothen colloïden Lösungen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, so erhält man das Selen in Form eines glänzenden Firniss, der — auf Glas erzeugt — das Licht mit rother Farbe durchlässt. Beim Eindampfen der Lösungen im Wasserbad erhält man es in der gewöhnlichen eisengrauen Modification, wie sie sich durch Fällung einer erhitzten salzsauren Selenigsäurelösung mittels schwefliger Säure bildet. Die Selenlösungen lassen sich kochen ohne verändert zu werden, dagegen werden sie ihrem colloïdalen Character entsprechend durch Säuren und Salze gefällt.

Das Selen ist das erste Element, das bis jetzt in colloïdal löslicher Form erhalten wurde. Doch ist kaum zu bezweifeln, dass es bald gelingen wird, auch andere Elemente in diesen Zustand überzuführen. Trotz entgegenstehender Beobachtungen möchte ich an der Meinung festhalten, dass der aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefel unter gewissen Umständen colloïdal gelöst erscheint. Ferner liegen Anzeichen dafür vor, dass selbst das Platin in diesen eigenthümlichen Zustand einzugehen vermag. Herr Prof. Dr. Winkler in Freiberg theilte mir seiner Zeit mit, es komme beim Auswaschen des durch ameisensaures Natrium erhaltenen Platinschwarzes häufig vor, dass nach

vollständiger Entfernung der löslichen Salze das Platin „durchzulaufen“ beginne und dass man bei fortgesetztem Auswaschen schliesslich eine schwarze Flüssigkeit erhalte, aus der sich das Platin selbst bei langem Stehen nicht absetze. Es wäre dies derselbe Weg zur Ueberführung einer Substanz in colloïde Lösung, wie der von Spring¹⁾ zur Bereitung der colloïden Schwefelkupferlösung eingeschlagene. Erscheinungen, die der oben geschilderten analog sind, lassen sich bekanntlich recht häufig beobachten und verdienen mehr, als dies bisher geschehen, beachtet und darauf hin untersucht zu werden, ob bei ihnen die Bildung colloïder Lösungen eine Rolle spielt. Ich habe jene selbe Erscheinung beim Auswaschen von metallischem Wolfram wahrgenommen, das ich durch Schmelzen von Cyankalium mit Wolframsäure erhalten hatte, und erhielt schliesslich eine tiefschwarze, unter dem Mikroskop homogene Flüssigkeit, die über Schwefelsäure zu einem Firniss eintrocknete und auf Zusatz von Kochsalzlösung pulveriges Wolfram abschied.

Einwirkung von schwefliger auf selenige Säure bei Abweichung vom Molecularverhältnisse 2:1.

So interessant die Thatsache ist, dass schweflige Säure und selenige Säure auch in rein wässriger Lösung auf einander einwirken, sobald nur das molekulare Verhältniss von 2:1 öbwallet, so genügen doch die bisherigen Versuche noch nicht zur Aufklärung der Ursache dieser so ganz ohne Analogie dastehenden Erscheinung. Ich will es unterlassen, von den in mannigfacher Richtung, aber erfolglos angestellten Versuchen zur Lösung der Frage zu berichten und mich auf Wiedergabe derjenigen beschränken, die schliesslich zur Erkenntniss des wahren Sachverhaltes führten.

Dieselben sollten zur Ermittlung des Umfanges dienen, in welchem die Reaction bei verschiedenen Mischungsverhältnissen sich vollzieht, und für den die Färbungen zwar ein Bild, aber kein positives Maass geben konnten. Es schien sich darum zu handeln, die Quantität der freigeblie-

¹⁾ Spring, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1142.

benen schwefligen Säure neben seleniger Säure und zwar am zweckmässigsten volumetrisch zu bestimmen. Kaliumpermanganat ist hierfür untauglich, da es auch selenige Säure oxydirt. Wohl aber ist Jod bei Gegenwart überschüssigen Natriumhydrocarbonates gegen selenige Säure ganz indifferent. Als ich nun versuchte, eine der Mischungen unter Zuhilfenahme von Stärkelösung mit Jodlösung zu titriren, ergab sich das unerwartete Resultat, dass bereits sehr früh eine Bläuung eintrat, die auch bei fortgesetztem Titriren immer wieder verschwand, bis später das Blau in Violett mit braunem Reflex und endlich in eine röthliche Trübung überging. Der ursprünglichen Voraussetzung nach unterschied sich die titrirte Lösung von einer einfachen Mischung der beiden Bioxyde nur durch eine geringe Menge ausgeschiedenen Selen, dessen Quantität indess zu geringfügig war, als dass sich durch seine Gegenwart jene störenden Erscheinungen hätten erklären lassen. Dies führte zur weiteren Vermuthung, dass sich auch in den anscheinend unverändert bleibenden Mischungen von schwefliger und seleniger Säure eine Reaction vollziehe, wenn auch in einem anderen Sinne als in dem einer einfachen Reduction.

Zur weiteren Orientirung hierüber wurde eine mit überschüssiger schwefliger Säure versetzte Selenigsäurelösung so lange mit einem Kohlensäurestrome behandelt, bis der stechende Geruch der ersteren völlig verschwunden war. Als nun diese Flüssigkeit mit Stärkelösung versetzt und alsdann mit Jod titrirt wurde, traten wiederum jene unklaren Färbungen auf. Hätten schweflige und selenige Säure in der Mischung frei nebeneinander bestanden, so hätte nach Entfernung der ersteren eine reine, nur etwas schwefelsäurehaltige Auflösung von seleniger Säure zurückbleiben müssen, die auf Zusatz des ersten Tropfens Jodlösung eine reine und dauernde Jodstärkebläuung erfahren hätte.

In der That wirken jene beiden Stoffe auch dann aufeinander ein, wenn bei der Vermischung ihrer Lösungen von dem Molekularverhältnisse 2:1 abgewichen wird. Die weiteren nunmehr auf erspriessliche Bahnen gelenkten Untersuchungen zeigten, dass die scheinbar unveränderten Mischungen zwei

eigenthümliche selen- und schwefelhaltige Säuren enthalten, von denen die eine bei Anwendung eines Ueberschusses an schwefliger Säure, die andere bei Gegenwart von überschüssiger seleniger Säure entsteht.

Dass die beiden Producte von einander verschieden sein müssen, geht schon aus dem Umstande hervor, dass die Mischungen mit vorwaltender schwefliger Säure sich unzer setzt kochen lassen, während sich beim Vorwalten von seleniger Säure in höherer Temperatur Selen und zwar in unlöslicher Form abscheidet. Beide Säuren aber haben die gemeinsame Eigenthümlichkeit, dass sie durch Salzsäure unter Selenabscheidung zersetzt werden. Es möge späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Rolle aufzuhellen, welche diese Säure bei der Reaction spielt. Jedenfalls erscheint nunmehr die von Rose betonte Nothwendigkeit der Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure für den Eintritt der Selenfällung in klarerem Lichte als seither. Man darf aber auch jetzt schon behaupten, dass die Meinung, es entstehe zuerst das Chlorid einer perhydroxylselenigen Säure, welches dann durch schweflige Säure unter Rückbildung von Salzsäure reducirt werde¹⁾, eine irrige ist.

A. Ueber die bei einem Ueberschuss an schwefliger Säure sich bildende Säure.

Für die Herstellung dieser Säure ist es nicht nothwendig, die freigebliebene schweflige Säure durch einen Kohlen säurestrom zu entfernen; man kann sich hierfür noch besser eines Luftstromes bedienen, den man sehr zweckmässig mittels einer Wasserluftpumpe durch die Flüssigkeit saugt.

Die so erhaltene wässrige Lösung ist im Dunkeln beständig, erleidet aber im Lichte eine zwar langsame aber stetig fortschreitende Zersetzung unter Ausfällung unlöslichen Selens und Entwicklung von schwefliger Säure. Wird sie im Wasserbade abgedampft, so scheidet sich an den Rändern und auf der Oberfläche der Flüssigkeit eisengraues

¹⁾ Graham-Otto's Lehrb., bearb. v. Michaelis. I. (2) S. 797 u. 798.

Selen ab, allein die Zersetzung wird doch erst mit dem Eintrocknen der letzten Tropfen zu einer vollständigen. Wenig Salzsäure verändert die Lösung nicht; erst beim Erhitzen oder auf Zusatz beträchtlicherer Mengen tritt Zersetzung ein, und zwar geht auch hier mit der Ausfällung von Selen die Entwicklung von schwefliger Säure Hand in Hand. Schwefelsäure bewirkt nur in heissem und nicht zu verdünntem Zustande Zersetzung. Mit Kalilauge lässt sich die Flüssigkeit auch bei aller Vorsicht nicht neutralisiren, ohne dass ein geringer Antheil der Säure zerfällt; ein reichlicher Zusatz von Kalilauge bewirkt sofort starke Selenabscheidung. Noch weniger ist es möglich, die Säure durch Barytwasser unzersetzt zu neutralisiren. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der neben schwefelsaurem Barium alles Selen als solches enthält. Dagegen ist die Neutralisation mit Ammoniak ohne bemerkbare Zersetzung ausführbar.

Chlorbarium fällt aus der Lösung schwefelsaures Barium, dessen Menge jedoch zu gross ist, als dass sie von den geringen Schwefelsäurequantitäten herrühren könnte, die in der wässrigen schwefligen Säure auch bei sorgsamer Bereitung fast immer enthalten sind. Die hieraus geschöpfte Vermuthung, dass die Bildung der Säure mit der gleichzeitigen Entstehung von Schwefelsäure verknüpft sei, liess sich leicht bestätigen. Wenn man nämlich eine mit Chlorbarium versetzte und dann filtrirte Lösung von schwefliger Säure mit etwas Selenigsäurelösung mischt, so erhält man sofort einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Der Versuch, aus dessen Quantität, aus der Menge der angewendeten selenigen Säure und ferner aus der bei darauf folgender Zersetzung des Filtrats mittelst Salzsäure frei werdenden schwefligen Säure die Constitution der Säure zu ermitteln, schlug fehl, da die Resultate mannigfacher Abänderungen in der Ausführung immer der Constanz entbehrten. Doch liess sich wenigstens soviel feststellen, dass für ein jedes Molekül seleniger Säure ein Molekül Schwefelsäure entsteht. Es wurden nämlich für je 0,25 Grm. seleniger Säure bei zwei Bestimmungen erhalten:

0,6016 Grm. und 0,5840 Grm. BaSO_4 ,

was einem Molecularverhältniss zwischen seleniger Säure und Schwefelsäure von

2,25 : 2,58 bez. 2,25 : 2,21

entspricht.

Es war nicht möglich, krystallisirende oder überhaupt nur feste Salze der Säure herzustellen, da sich die mit Kalilauge oder Ammoniak neutralisirten Flüssigkeiten auch beim Eindampfen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzen. Doch gelang es schliesslich, wenigstens eine von allen anderen Substanzen freie Lösung des Bariumsalzes zu bereiten, und zwar durch Neutralisation der Säure mittelst Bariumcarbonat. Der in frisch gefälltem Zustande verwendete, gut ausgewaschene kohlen saure Baryt neutralisirt nämlich die Säure, ohne mehr als einen ganz geringen Antheil derselben zu zersetzen und entfernt gleichzeitig die bei der Reaction entstandene Schwefelsäure. Beim Filtriren bleibt ein Gemenge von Sulfat und Carbonat zurück, das durch freies Selen etwas röthlich gefärbt ist, und man erhält eine schwach gelblich gefärbte, neutral reagirende Lösung, die nur das Barytsalz der Säure enthält.

Sie zersetzt sich beim Kochen allmählich unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt, der durch gleichzeitig entstehendes Selen geröthet ist. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure erfolgt totale Zerlegung in schwefelsauren Baryt, schweflige Säure und Selen, und der so erhaltene Rückstand ist frei von seleniger Säure. Gegen Salzsäure, Kalilauge und Barytwasser verhält sich das Barytsalz ebenso wie die freie Säure.

Bromwasser scheidet aus der Lösung des Barytsalzes gleichfalls schwefelsauren Baryt ab; in dem zur Reduction gebildeter Selensäure mit Salzsäure erhitzten Filtrate erzeugt Chlorbarium einen zweiten Sulfatniederschlag, während selenige Säure in Lösung bleibt. Alle Versuche, mit Hilfe dieser Zersetzungen die quantitative Zusammensetzung des Salzes bezw. der Säure zu ermitteln, führten nicht zum Ziele. Die Resultate erwiesen sich stets in hohem Grade inconstant, hauptsächlich wohl deshalb, weil es unter den obwaltenden

Umständen unmöglich ist, reine Barytniederschläge zu erhalten.

Schliesslich eröffnete sich in der Umsetzung mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung ein besserer Weg zur Analyse des Barytsalzes. Die Silberlösung erzeugt in der des Barytsalzes einen bräunlichweissen Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit schwarz wird und alsdann aus schwefelsaurem Baryt und Selen Silber besteht, während sich in dem Filtrate Schwefelsäure, aber kein Selen vorfindet.

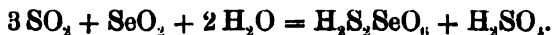
Der durch Erhitzen mit Silberlösung entstehende Niederschlag wurde zunächst auf gewogenem Filter bestimmt, in dem Filtrate aber nach dem Eindampfen und dem Abfiltriren des abgeschiedenen Chlorsilbers die in Lösung gegangene Schwefelsäure als Barytsalz bestimmt. Das Gemenge von Bariumsulfat und Selen Silber wurde mit Salpetersäure behandelt, das zurückbleibende Bariumsulfat gewogen und im Filtrate zur Controle eine Silberbestimmung ausgeführt; aus der Menge des Silbers lässt sich die des Selens berechnen, während man ausserdem die entsprechende Menge des Selen Silbers als Differenz erhält.

Auf solche Weise wurden aus je 50 Cbcm. Barytsalzlösung erhalten:

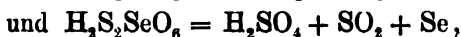
	Mol.-Verh.
I. $BaSO_4 + Ag_2Se = 0,3380$ Grm.	
$BaSO_4 = 0,1380$ „	5,92
$Ag_2Se = 0,1950$ Grm.	6,60
Se = 0,0524 „	6,60
Im Filtrat $BaSO_4 = 0,1556$ „	6,68
II. $BaSO_4 + Ag_2Se = 0,3380$ Grm.	
$BaSO_4 = 0,1295$ „	5,6
$Ag_2Se = 0,2085$ Grm.	6,86
Se = 0,0545 „	6,86
$BaSO_4 = 0,1536$ „	6,55

Diese Zahlen weisen, wenn auch nicht mit aller Schärfe, so doch mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hin, dass das Salz auf 1 Atom Barium 2 Atome Schwefel und 1 Atom Selen enthält, und da bereits früher constatirt wurde, dass sich bei der Entstehung der Säure für jedes Molekül in Action tretender seleniger Säure ein Molekül Schwefelsäure

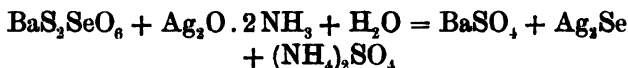
bildet, so ergibt sich für diesen Process, bezw. für die empirische Zusammensetzung der Säure die Formel:



Diese Formulirung der Säure harmonirt vollständig mit dem Zerfall des Barytsalzes in Selen, schweflige Säure und Bariumsulfat, bezw. mit der Abscheidung von Selen und schwefliger Säure aus der Lösung der freien Säure, wie sie sich z. B. unter dem Einflusse der Salzsäure vollzieht. Beide Vorgänge lassen sich darstellen durch die Gleichungen:



während die Zersetzung des Barytsalzes durch ammoniakalische Silberlösung sich gemäss der Gleichung:

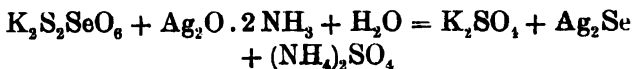


vollzieht.

Durch Einwirkung überschüssiger schwefliger Säure auf selenige Säure in wässriger Lösung entsteht somit eine Verbindung, die sich der Trithionsäure analog verhält und von derselben dadurch unterscheidet, dass in ihr ein Atom Schwefel durch ein Atom Selen vertreten ist. Es ist diese im freien Zustande bisher noch unbekannte Säure dieselbe, deren Kaliumsalz Rathke¹⁾ durch Digeriren einer neutralen Lösung von schwefligsaurem Kalium mit Selen in kleinen schwerlöslichen Krystallen erhalten und als selentriithionsaures Kalium beschrieben hat. Die Lösung dieses Salzes wird auf Zusatz einer Säure nicht sogleich gefällt; erst beim Kochen scheidet sich unter Entweichen von schwefliger Säure Selen ab. Diese Eigenthümlichkeit harmonirt mit meinen an der freien Säure und am Bariumsalze gemachten Beobachtungen und bedeutet — was ich besonders betonen möchte —, dass der charakteristische Zerfall der Selentriithionsäure lediglich die Folge der Einwirkung der Salzsäure (oder anderer Stoffe) auf die freie Säure ist. Mit Chlorbarium giebt das Kaliumsalz keinen Niederschlag, während

¹⁾ Rathke, dies. Journ. 95, 1.

es durch ammoniakalische Silberlösung in demselben Sinne wie das Bariumsalz, nämlich gemäss der Gleichung:



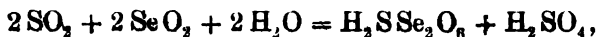
zerlegt wird.

B. Ueber die bei einem Ueberschuss an seleniger Säure sich bildende Säure.

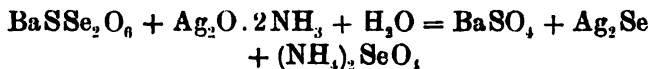
Wird schweflige Säure in wässriger Lösung mit einem Ueberschusse an seleniger Säure behandelt, so verschwindet ihr Geruch sehr bald, indem sich eine zweite, von der oben beschriebenen verschiedene Säure bildet. Dieselbe ist im Allgemeinen weniger beständig; sie zerfällt beim Kochen ihrer Lösung und erleidet im Lichte allmähliche Zersetzung, die auch durch Aufbewahren im Dunkeln nicht ganz zu unterdrücken ist. Auch sie wird durch Säuren und Alkalien leicht zerlegt, lässt sich dagegen durch kohlen-saures Barium neutralisiren, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden. Doch gestaltet sich die Bereitung einer völlig reinen Bariumsalz-lösung schwieriger als in jenem Falle, da ein Ueberschuss an seleniger Säure sich durch kohlen-saures Barium nicht völlig beseitigen lässt. Die Lösung des Barytsalzes unterliegt auch im Dunkeln einer sehr langsamen Zersetzung und scheidet beim Kochen wie beim Eindampfen Bariumsulfat und Selen ab. Einen gleichen Zerfall erleidet es durch Behandlung mit Salzsäure, und das Filtrat vom erhaltenen Niederschlage giebt auf Zusatz von schwefliger Säure Selen-fällung.

Ammoniakalische Silberlösung giebt auch mit dieser Lösung einen schwarzen aus schwefelsaurem Baryt und Selen-silber bestehenden Niederschlag; das Filtrat giebt mit Chlorbarium einen weiteren Niederschlag, der beim Erwärmen mit Salzsäure sich unter Chlorentwicklung auflöst und selen-saurer Baryt ist. Alle bisher mit Benutzung dieser Zerlegung unternommenen Analysen führten zu untauglichen Resultaten. Immerhin scheinen mir schon die einfachen qualitativen Befunde darauf hinzudeuten, dass diese zweite Säure gleichfalls eine Selentrithionsäure ist, in der jedoch

2 Atome Selen enthalten sind. Ihre Bildung würde sich gemäss der Gleichung:



und die Zersetzung des Barytsalzes durch ammoniakalische Silberlösung gemäss der Gleichung:



vollziehen.

Ich bedaure, vorläufig nicht in der Lage zu sein, die zum Theil lückenhaften Angaben über die beiden Säuren zu vervollständigen, hoffe indess später wieder auf den Gegenstand zurückkommen zu können, ohne mir indess hiermit das Gebiet reserviren zu wollen. Es verdiente übrigens versucht zu werden, ob nicht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Selensäure gleichfalls selen- und schwefelhaltige Säuren entstehen.

Santiago de Chile, Juli 1885.

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Vierte Abhandlung:

Ueber den Wärmewerth der Säuren der Fettsäurereihe;

von

F. Stohmann und P. Rodatz.

Bei unseren bisherigen Untersuchungen über den Wärmewerth der Fettsäuren¹⁾ mussten wir uns auf die höheren Glieder dieser Reihe beschränken, weil die von uns benutzte Methode die Verbrennung von solchen Substanzen, bei welchen eine partielle Verflüchtigung bei gewöhnlicher Tempe-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 297; 32, 93.

ratur zu erwarten ist, nicht zulässt. Da es aber sehr wünschenswerth erschien, auch den Wärmewerth der Anfangsglieder dieser Reihe kennen zu lernen, von denen seit Favre und Silbermann nur die Ameisensäure und die Essigsäure von Berthelot und von Thomsen, aber mit sehr abweichenden Resultaten, untersucht worden sind, so suchten wir nach einem Verfahren, um auch diese Körper unserer Methode zugänglich zu machen. Hierzu waren wir um so mehr veranlasst, da uns, aus später zu erörternden Gründen, die Richtigkeit der von Berthelot für die beiden Anfangsglieder der Fettsäurereihe gegebenen Zahlen zweifelhaft erscheinen musste.

Statt die freien Säuren zu verbrennen, gingen wir bei unseren Bestimmungen von den Silbersalzen aus. Durch Vergleichung des Wärmewerthes der Silbersalze mit dem direct ermittelten Wärmewerth der früher untersuchten Säuren musste sich die Beziehung der sämtlichen Säuren zu ihren Silbersalzen ergeben, und zu gleicher Zeit hätte die Differenz des Wärmewerthes der freien Säuren und der Silbersalze den Wärmewerth des durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs des Carboxyls der Säuren geliefert. Leider zeigte sich bei der Ausführung, dass die Reaction nicht so glatt verläuft, wie wir angenommen hatten. Während die Silbersalze bei dem Verbrennen in freiem Sauerstoff geradeauf in Kohlensäure, Wasser und Metall zerfallen, findet beim Verbrennen mit Kaliumchlorat eine andere, nicht zu erwartende, Umsetzung statt. Das Silber wird dabei, bis auf Spuren, in Chlorsilber verwandelt, und ausserdem wird Kaliumcarbonat und Silicat, letzteres aus dem zugefügten Bimstein herrührend, gebildet. Bei der so leicht erfolgenden Umsetzung zwischen Chlorsilber und Kaliumcarbonat lässt sich das Nebeneinanderbestehen dieser beiden Verbindungen nur durch die Kürze der Reactionsdauer und durch die erhebliche Verdünnung der Masse des Kaliumcarbonats durch den grossen Ueberschuss des gleichzeitig entstehenden Chlorkaliums erklären.

Da weder die bei der Bildung des Chlorsilbers eintretende Wärmetönung, noch die bei der des Kaliumcarbonats

für die hier obwaltenden Umstände bekannt ist und namentlich, da auch noch Kaliumsilicat entsteht, über dessen thermischen Werth wir nichts wissen, so musste auf eine rechnerische Correction verzichtet und eine solche auf empirischem Wege gesucht werden.

Ergab sich, bei der Vergleichung einer Anzahl von Säuren von bekanntem Wärmewerth und der gefundenen Verbrennungswärme der zugehörigen Silbersalze, eine constante, oder wenigstens innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegende, gleichmässige Differenz, so musste diese Differenz die Wärmetönungen der Nebenprocesse, vermehrt durch den Wärmewerth des durch das Silber vertretenen Wasserstoffs der Carboxylgruppe, ausdrücken, und diese Zahl konnte, wenn sie übereinstimmend ausfiel, benutzt werden, um aus den für die Silbersalze ermittelten Werthen diejenigen der Säuren abzuleiten.

Wieweit eine solche Uebereinstimmung vorhanden ist, ergeben folgende Beobachtungen:

Laurinsäure ¹⁾	1 747 600 cal.
Laurinsaures Silber	1 728 717 „
Differenz	18 893 cal.
Myristinsäure ¹⁾	2 053 824 cal.
Myristinsaures Silber	2 034 790 „
Differenz	19 034 cal.
Benzoësäure ²⁾	766 282 cal.
Benzoësaures Silber	746 770 „
Differenz	19 512 cal.
Salicylsäure ²⁾	712 356 cal.
Salicylsaures Silber	694 330 „
Differenz	18 026 cal.

Bei den hohen Molekulargewichten der betreffenden Verbindungen sind diese Differenzen so übereinstimmend, wie

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 93.

²⁾ Das. [2] 31, 303.

möglich, und wir betrachten daher den sich daraus ergebenden Mittelwerth $+ 18864$ cal. (grösste Abweichung $+ 648$ und $- 858$) als Correctionszahl, um aus den für die Silbersalze gefundenen Werthen die Werthe für die Säuren im festen Zustande abzuleiten. Die Abweichungen von dieser Mittelzahl von $+ 648$ und $- 858$ cal. können auf den ersten Anblick als zu beträchtlich erscheinen, als dass eine mit so grossen Fehlern behaftete Constante in die Rechnungen einzuführen erlaubt wäre. Berücksichtigt man aber, dass der niedrigste Werth, um welchen es sich hier handelt, der der Essigsäure, die Zahl von mehr als 200 000 cal. erreicht, während der höchste, der der Myristinsäure, mehr als zehnmal so hoch ist, so ergibt sich, dass die hierdurch bedingte Fehlergrösse niemals die Höhe von 0,4 Proc. übersteigen, ja bei der Myristinsäure nur 0,04 Proc. ausmachen kann.¹⁾

¹⁾ Bei der Beurtheilung der Zahlenwerthe für die Verbrennungswärmen ist nicht ausser Augen zu lassen, dass dieselben stets mit gewissen Beobachtungsfehlern behaftet sind, deren Grösse umgekehrt proportional der Menge der zu den Bestimmungen verwandten Substanz und direct proportional der Grösse des Molekulargewichts der Verbindung ist. Die Möglichkeit eine relativ grosse Menge von Substanz der Verbrennung zu unterziehen, ist daher ein grosser Vorzug unserer Methode. Berthelot (Ann. Chim. Phys. [5] 23, 153) schätzt die Genauigkeit der von ihm ausgeführten Bestimmungen auf etwa 1 Proc. und sagt wörtlich: „Die Verbrennungswärmen vom Alkohol, Aethylen, Acetylen, Aethan liegen zwischen 300 000 und 400 000 cal. und sind daher mit einem wahrscheinlichen Fehler von 3 bis 4000 cal. behaftet; andererseits liegt die Verbrennungswärme des Benzols, des Diallyls und analoger Körper zwischen 770 000 und 900 000 cal., der wahrscheinliche Fehler wird daher bei diesen Körpern zwei- oder dreimal höher als bei jenen sein; die Verbrennungswärme der Zuckerarten ist annähernd 1 400 000 cal., der wahrscheinliche Fehler beträgt daher 14 000 cal., die Verbrennungswärme der Stearinsäure ist doppelt so hoch als die der Zuckerarten, und damit verdoppelt sich auch der Beobachtungsfehler.“

Wir haben von unseren Bestimmungen eine bessere Meinung als Berthelot von den seinigen, und betrachten die Fehlergrenze von einem Procent als zu hoch, namentlich seitdem unser Calorimeter durch Beseitigung aller anderer Umhüllungen, als der der doppelten, abgegrenzten Luftschichten, deren Temperatur durch einen starken Wassermantel constant erhalten wird, wesentlich verbessert worden ist

Da die Säuren in den Silbersalzen im starren Zustande enthalten sind, so ist dem Verbrennungswerth noch die Schmelzwärme hinzuzurechnen, um den Wärmewerth der flüssigen Säuren zu erhalten. Die Schmelzwärmen sind aber nur für vier Säuren der ganzen Reihe bekannt, nämlich für Ameisensäure und Essigsäure, von Petterson¹⁾ bestimmt, und für Laurinsäure und Myristinsäure, welche von uns²⁾ ermittelt wurden.

Dieselben betragen pro Gramm:

Ameisensäure . . .	58 cal.
Essigsäure . . .	44 „
Laurinsäure . . .	44 „
Myristinsäure . . .	47 „

Bei dem weiten Abstände der beiden ersten und der beiden letzten Säuren zeigt sich hier keine nenneswerthe Verschiedenheit im Betrage der Schmelzwärme, es ist daher mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Schmelzwärme sämmtlicher fetten Säuren, auf die Gewichtseinheit bezogen, gleich sei, und wir betrachten daher den Mittelwerth obiger Zahlen 48 cal. als Schmelzwärme für je ein Gramm sämmtlicher Säuren.

Um den Beweis hierfür zu liefern, greifen wir aus unseren neueren Bestimmungen willkürlich die der Laurinsäure heraus. Dieselbe ergab in vier Verbrennungen pro Molekül:

1 748 800 cal.
1 747 400 „
1 748 600 „
1 745 800 „

Setzt man hier den niedrigsten Werth = 100, so werden die übrigen der Reihenfolge nach 100,18, 100,09, 100,16, und die Abweichung zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Werth beträgt 3000 cal., während nach Berthelot eine Abweichung vom Mittelwerth von 17 000 cal. zulässig sein würde.

Berthelot's Urtheil über unsere Methode: die Genauigkeit der mit vieler Mühe und Sorgfalt erlangten Resultate bleibe weit von der beim Verbrennen mit freiem Sauerstoff erzielten entfernt, ist daher als unbegründet zurückzuweisen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 24, 298.

²⁾ Das. [2] 32, 80.

Wir haben demnach zwei Voraussetzungen zu machen, auf welchen die Brauchbarkeit unserer Untersuchung basirt. Erstens die Zulässigkeit unserer Correctionszahl für die Wärmetönungen der Nebenprocesse und zweitens die Richtigkeit der angenommenen Schmelzwärme. Dass diese beiden Prämissen nicht falsch sind, wird sich ergeben, wenn wir den aus den Silbersalzen abgeleiteten Wärmewerth mit dem durch directe Verbrennung der freien Säuren ermittelten vergleichen.

Von den Silbersalzen wurde das essigsäure, propionsäure, buttersäure und valeriansäure Silber, durch Zersetzung der entsprechenden Natriumsalze mit salpetersaurem Silber, in concentrirter Lösung gefällt und nach dem Auswaschen aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die unlöslichen Salze der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Benzoösäure, Salicylsäure wurden aus schwach ammoniakalischer Lösung gefällt und mit schwachem Weingeist gewaschen. Alle Operationen geschahen im künstlich völlig verdunkelten Zimmer bei Gaslicht, um die Einwirkung des Sonnenlichtes auszuschliessen. Hierdurch gelang es, die Salze völlig unzersetzt und ungefärbt zu erhalten. Zur Constatirung der Reinheit wurden sämmtliche Silbersalze analysirt.

Essigsäures Silber. 1,108 Grm. = 0,7157 Grm. Ag = 64,59 Proc., berechnet 64,67 Proc.

Propionsäures Silber. 1,0809 Grm. = 0,6459 Grm. Ag = 59,76 Proc., berechnet 59,67 Proc.

Buttersäures Silber. 1,0855 Grm. = 0,5998 Grm. Ag = 55,26 Proc., berechnet 55,38 Proc.

Valeriansäures Silber. 1,216 Grm. = 0,630 Grm. Ag = 51,86 Proc., berechnet 51,68 Proc.

Capronsäures Silber. 1,262 Grm. = 0,5464 Grm. Ag = 48,52 Proc., berechnet 48,43 Proc.

Caprylsäures Silber. 0,9048 Grm. = 0,3886 Grm. Ag = 42,95 Proc., berechnet 43,03 Proc.

Caprinsäures Silber. 1,0445 Grm. = 0,4035 Grm. Ag = 38,65 Proc., berechnet 38,71 Proc.

Laurinsäures Silber. 0,9686 Grm. = 0,3398 Grm. Ag = 35,09 Proc., berechnet 35,18 Proc.

Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen. 413

Myristinsaures Silber. 1,0673 Grm. = 0,3486 Grm. Ag = 32,21 Proc., berechnet 32,24 Proc.

Benzoësaures Silber. 1,0526 Grm. = 0,4968 Grm. Ag = 47,20 Proc., berechnet 47,16 Proc.

Salicylsaures Silber. 1,1193 Grm. = 0,4931 Grm. Ag = 44,06 Proc., berechnet 44,08 Proc.

Zur Verbrennung der Silbersalze diente unser ganz aus Platin gefertigtes Calorimeter IV. Bei den ersten Versuchen verwandten wir zur Aufnahme der Verbrennungsmischung die von Rubner empfohlenen Glashülsen, um einer eventuellen Zerstörung der Platinpatrone durch sich ausscheidendes metallisches Silber vorzubeugen. Nachdem wir aber gefunden hatten, dass metallisches Silber bei der Reaction nur in Spuren gebildet wird, und nachdem wir uns davon überzeugt hatten, dass die Glashülsen gegenüber unserer Platinpatrone nicht allein keinen Vortheil, sondern erhebliche Nachtheile besitzen, kehrten wir zu unserem bewährten Apparat zurück.¹⁾

¹⁾ Ueber den Werth der Glashülsen vergl. dies. Journ. [2] 31, 273 Anm. In einer neueren Publication (Zeitschr. f. Biologie 21, 258 ff.) kommt Rubner auf denselben Gegenstand zurück und schreibt der Verwendung der Platinpatrone das Missglücken einer ganzen Reihe von Bestimmungen zu (l. c. S. 265). Wir müssen hiergegen Verwahrung einlegen, da dadurch die Brauchbarkeit unserer Methode beeinträchtigt erscheint. Rubner behauptet: „Bei manchen Substanzen kann man oft bemerken, dass durch das Zusammenschmelzen des Bimsteins (richtiger wohl durch die Bildung von Schlacken von geschmolzenem Chlorkalium) den entweichenden Gasen der Ausweg versperrt wird; dann erfolgt nach kurzem Stillestehen der Verbrennung plötzlich ein kräftiger Stoss, welcher nicht nur Bestandtheile der Verbrennungsmischung herausschleudert, sondern dieselbe geradezu unterbrechen kann.“ Diese stossweise Verbrennung hat aber mit der Verwendung der Platinpatrone nichts zu thun, sondern ist alle Male nur durch ein ungeeignetes Mischungsverhältniss der Materialien bedingt und lässt sich durch Abänderung dieses Verhältnisses vermeiden, wie wir bei der eingehenden Beschreibung der Methode (Landw. Jahrb. 13, 521) wiederholt hervorgehoben haben. Jede Verbrennung, bei welcher der geringste Stoss stattfindet, ist unbedingt zu verwerfen. Gegen die eintretende Spannung der Gase gewährt vielmehr die Beschaffenheit unserer Platinpatrone einen viel wirksameren Schutz, als die Rubner'sche Glashülse. Hat sich über dem unverbrannten Theile der

Die Oxydationsmischung bestand, wie in allen unseren Versuchen aus 13,33 Grm. Kaliumchlorat und 1,67 Grm. Braunstein, der vorher mit verdünnter Salpetersäure von allem darin Löslichen befreit und dann scharf geblüht war.

Zur Belebung der Verbrennung wurde bei den an Kohlenstoff ärmeren Salzen, bis zu dem der Valeriansäure, ein Zusatz von Paraffin von 74° Schmelzpunkt gegeben, dessen Wärmewerth mit 11 108 cal. pro Gramm in Rechnung gestellt wurde (s. dies. Journ. Bd. 31, 294). Als weiterer Zusatz diente krystallisirter Milchzucker, dessen Wärmewerth 3663 cal. pro Gramm ist (31, 283). Von der Verwendung der Kerzenstearinsäure, deren wir uns sonst bei der Verbrennung von kohlenstoffarmen Substanzen bedienen, musste hier Abstand genommen werden, weil die Silbersalze durch die ätherische Lösung dieser Säure zersetzt werden. Essigsäures Silber liess beim Verreiben mit einer ätherischen Lösung von Stearinsäure auf das deutlichste den scharfen Geruch der Essigsäure wahrnehmen.

Der Wasserwerth des Calorimeters beträgt 29,4 cal. Die Wasserfüllung 2000 Grm.

Das Thermometer 8b trägt eine willkürliche Scala von der je 100 pp. = 1,4384 $^{\circ}$.

Die allgemeine Correctionszahl ist jetzt bei galvanischer Zündung = 595 cal. (31, 285).

Alle auf die Verbrennungen bezüglichen Daten finden

Mischung eine Schlacke gebildet, die den entweichenden Gasen den Ausweg versperrt, so entweichen diese bei unserem Apparat ohne jegliches Hinderniss durch die vier, in verschiedenen Höhen der Patrone angebrachten, seitlichen, Oeffnungen, welche in dem Maasse, wie die Verbrennung fortschreitet, frei werden und also als Sicherheitsventile wirken. Das den Glashülsen nachgerühmte Abschmelzen haben wir nur ganz ausnahmsweise, das Aufbauchen des Glases und Platzen der Blase durch welches die gespannten Gase entweichen, nie beobachtet. Dagegen bleibt die Glashülse in den meisten Fällen während der Verbrennung intact und zerfällt erst beim Zulassen des kalten Wassers. Aus der unverletzten Glashülse können die gespannten Gase aber nicht anders als gewaltsam, mit Stoss, sich einen Ausweg bahnen.

sich in folgender Tabelle vereint. Hinsichtlich der Ableitung der Resultate verweisen wir auf die Beschreibung der Methode § 9¹⁾, wozu nur noch zu bemerken ist, dass gegenwärtig bei der galvanischen Zündung, wo die Anfangstemperatur erst abgelesen wird, nachdem völlige Temperaturengleichung aller Theile des Apparates eingetreten ist, die dort mit A und B bezeichneten Correctionen für den Einfluss der umgebenden Luft in Wegfall kommen.

(Siehe Tabelle S. 416 und 417.)

Die Wärmewerthe der Silbersalze, pro Gramm-Molekül berechnet, ergeben sich demnach folgendermaassen:

			Molekulargew.	Wärmewerth
Essigsäures Silber	$O_2 H_3 Ag O_2$		167	191 549 cal.
Propionsäures Silber	$C_3 H_5 Ag O_2$		181	345 529
Buttersäures Silber	$C_4 H_7 Ag O_2$		185	499 590
Valeriansäures Silber	$C_5 H_9 Ag O_2$		209	652 916
Capronsäures Silber	$C_6 H_{11} Ag O_2$		223	806 814
Caprylsäures Silber	$C_8 H_{15} Ag O_2$		251	1 114 189
Caprinsäures Silber	$C_{10} H_{19} Ag O_2$		279	1 422 342
Laurinsäures Silber	$C_{12} H_{23} Ag O_2$		307	1 728 717
Myristinsäures Silber	$C_{14} H_{27} Ag O_2$		335	2 034 790
Benzoësaures Silber	$C_7 H_5 Ag O_2$		229	746 770
Salicylsäures Silber	$C_7 H_5 Ag O_3$		245	694 330

Das benzoësaure und das salicylsäure Silber interessieren uns hier nicht weiter, da die Bestimmungen des Wärmewerthes dieser Salze nur zu dem Zwecke ausgeführt sind, um Material für die Ermittlung der Zahl, welche die Beziehungen der für die Silbersalze gefundenen Werthe zu den gesuchten Werthen für die freien Säuren ausdrückt, zu gewinnen. Führt man die Rechnungen in der oben beschriebenen Weise aus, so ergeben sich für die flüssigen Fettsäuren die in der Tabelle S. 418 aufgeführten Wärmewerthe pro Gramm-Molekül:

¹⁾ Landw. Jahrb. 13, 538.

	Temperaturdifferenz.	Temperaturveränderung während C.
	PP	PP
Essigsäures Silber.		
2,0 Grm. essigs. Silber + 0,4 Grm. Milchzucker + 0,2 Grm. Paraffin	233,1	- 2,0
2,0 " " " + 0,4 " " + 0,2 " "	232,5	- 2,4
2,0 " " " + 0,4 " " + 0,2 " "	231,8	- 1,9
2,0 " " " + 0,4 " " + 0,2 " "	233,2	- 1,5
Propionsäures Silber.		
1,5 Grm. propions. Silber + 0,25 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	195,0	- 2,9
1,5 " " " + 0,35 " " + 0,1 " "	206,4	- 2,5
1,5 " " " + 0,85 " " + 0,1 " "	208,6	- 1,3
1,5 " " " + 0,35 " " + 0,1 " "	207,1	- 1,6
Buttersäures Silber.		
1,5 Grm. butters. Silber + 0,25 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	227,2	- 2,0
1,5 " " " + 0,25 " " + 0,1 " "	225,8	- 3,1
1,0 " " " + 0,3 " " + 0,15 " "	206,9	- 2,5
Valeriansäures Silber.		
1,0 Grm. valerians. Silber + 0,3 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	206,5	- 2,0
1,0 " " " + 0,3 " " + 0,1 " "	207,1	- 2,7
1,0 " " " + 0,3 " " + 0,1 " "	205,8	- 3,0
Capronsäures Silber.		
1,3 Grm. capronsäures Silber + 0,3 Grm. Milchzucker	222,6	- 2,4
1,3 " " " + 0,3 " " "	224,1	- 2,7
1,3 " " " + 0,3 " " "	222,0	- 3,1
Caprylsäures Silber.		
1,0 Grm. caprylsäures Silber + 0,3 Grm. Milchzucker	213,7	- 2,7
1,0 " " " + 0,3 " " "	213,9	- 1,7
1,0 " " " + 0,3 " " "	215,4	- 1,5
Caprinsäures Silber.		
1,0 Grm. caprinsäures Silber + 0,25 Grm. Milchzucker	228,3	- 2,7
0,9 " " " + 0,3 " " "	218,1	- 3,1
0,9 " " " + 0,3 " " "	217,5	- 3,3
Laurinsäures Silber.		
0,95 Grm. laurinsäures Silber + 0,2 Grm. Milchzucker	231,8	- 2,7
0,95 " " " + 0,2 " " "	231,4	- 1,7
0,95 " " " + 0,2 " " "	232,3	- 1,7
Myristinsäures Silber.		
0,9 Grm. myristinsäures Silber + 0,2 Grm. Milchzucker	235,1	- 1,7
0,9 " " " + 0,2 " " "	235,5	- 1,7
0,9 " " " + 0,2 " " "	236,0	- 1,7
Benzoësaures Silber.		
1,2 Grm. benzoësaures Silber + 0,4 Grm. Milchzucker	207,9	- 1,7
1,2 " " " + 0,4 " " "	206,8	- 2,2
1,0 " " " + 0,6 " " "	209,8	- 2,2
Salicylsäures Silber.		
1,16 Grm. salicyls. Silber + 0,3 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	212,8	- 2,2
1,3 " " " + 0,3 " " + 0,1 " "	224,9	- 2,2
1,3 " " " + 0,3 " " + 0,1 " "	226,0	- 1,7

Titration des Calorimeterwassers.			Correction f. d. Ein- fluss der umgebenden Luft während C.	Chlorkalium gebildet.	Chlorkalium gelöst.	Correction für un- gelöstes Chlor- kalium.	Wärmemenge			Mittel.
I.	II.	III.					von Substanz und Zusätzen.	von der Sub- stanz.	von 1 Grm. Substanz.	
Grm. KCl in 50 Ccm.			cal.	Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.	cal.	
0,864	0,1124	0,1860	- 3	7,27	3,46	- 229	5977	2290	1145	1147
1,037	0,1368	0,1845	- 7	7,25	4,15	- 186	5999	2312	1156	
0,981	0,1271	0,1850	- 18	7,25	3,92	- 200	5958	2271	1135	
0,981	0,1296	0,1840	- 30	7,22	3,92	- 198	5992	2305	1152	
0,955	0,1317	0,1906	0	7,47	3,82	- 219	4868	2839	1893	1909
1,215	0,1576	0,1881	- 12	7,43	4,86	- 154	5264	2871	1914	
1,175	0,1576	0,1891	- 56	7,46	4,70	- 166	5272	2879	1919	
1,215	0,1576	0,1891	- 32	7,48	4,86	- 157	5261	2868	1912	
1,256	0,1555	0,1886	- 12	7,45	5,02	- 146	5879	3850	2567	2562
1,251	0,1565	0,1881	+ 17	7,43	5,00	- 146	5867	3838	2559	
1,403	0,1733	0,1902	- 4	7,54	5,61	- 116	5324	2559	2559	
1,398	0,1723	0,1922	0	7,61	5,59	- 121	5312	3102	3102	3124
1,424	0,1723	0,1912	+ 9	7,58	5,70	- 113	5346	3136	3136	
1,480	0,1794	0,1907	+ 32	7,57	5,92	- 99	5345	3135	3135	
1,413	0,1672	0,1897	+ 15	7,52	5,65	- 112	5806	4707	3621	3618
1,342	0,1682	0,1902	- 18	7,53	5,37	- 130	5803	4704	3618	
1,337	0,1632	0,1897	+ 43	7,51	5,35	- 130	5798	4699	3615	
1,469	0,1769	0,1921	- 3	7,62	5,88	- 104	5536	4437	4437	4439
1,444	0,1749	0,1921	- 16	7,62	5,76	- 111	5522	4423	4423	
1,413	0,1723	0,1926	- 18	7,63	5,65	- 119	5555	4456	4456	
1,479	0,1677	0,1921	+ 30	7,62	5,92	- 102	5997	5081	5081	5098
1,520	0,1810	0,1916	+ 20	7,61	6,08	- 92	5899	4600	5111	
1,500	0,1769	0,1916	+ 33	7,61	6,00	- 97	5890	4591	5101	
1,510	0,1738	0,1921	+ 14	7,62	6,04	- 95	6090	5357	5639	5631
1,525	0,1718	0,1921	+ 10	7,62	6,10	- 91	6079	5346	5627	
1,485	0,1703	0,1926	- 4	7,64	5,94	- 102	6080	5347	5628	
1,543	0,1757	0,1915	- 6	7,61	6,17	- 86	6200	5467	6074	6074
1,568	0,1752	0,1915	+ 4	7,61	6,27	- 80	6203	5470	6078	
1,523	0,1752	0,1925	- 6	7,64	6,09	- 93	6195	5462	6069	
1,572	0,1776	0,1908	- 9	7,58	6,29	- 77	5384	3919	3266	3261
1,489	0,1728	0,1898	+ 26	7,53	5,96	- 94	5373	3908	3257	
1,509	0,1766	0,1913	+ 22	7,60	6,04	- 94	5457	3259	3259	
1,377	0,1698	0,1903	+ 1	7,54	5,51	- 122	5496	3286	2833	2834
1,543	0,1776	0,1893	+ 7	7,52	6,17	- 81	5896	3686	2835	
1,538	0,1776	0,1893	- 24	7,52	6,15	- 82	5896	3686	2835	

418 Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen.

		Molekular- gewicht	Wärmewerth cal.	Differenz cal.
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	60	213 293	154 652
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	74	367 945	154 733
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	522 678	153 998
Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	102	676 676	154 570
Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	116	831 246	154 359 × 2
Caprylsäure	$C_8 H_{16} O_2$	144	1 139 965	154 748 × 2
Caprinsäure	$C_{10} H_{20} O_2$	172	1 449 462	153 859 × 2
Laurinsäure	$C_{12} H_{24} O_2$	200	1 757 181	153 708 × 2
Myristinsäure	$C_{14} H_{28} O_2$	228	2 064 598	
Mittel der Differenzen				154 275

Zur Controlle der ganzen Zahlenreihe sind die hier ermittelten Werthe, soweit es thunlich ist, mit den durch Verbrennung der freien Säuren gefundenen Werthen zu vergleichen.

	Wärmewerth	
	aus dem Silbersalz	Freie Säure
Capronsäure, flüssig	831 246	830 212 = 100 : 99,9
Caprinsäure „	1 449 462	1 455 636 = 100 : 100,4
Laurinsäure „	1 757 181	1 756 338 = 100 : 99,9
Myristinsäure „	2 064 598	2 064 649 = 100 : 100,0

Und benutzen wir die als Mittel aller Differenzen gefundene Zahl 154 275, um von der festen Laurinsäure aufwärts steigend die Werthe für die übrigen festen Säuren zu berechnen, so kommen wir zu folgenden Werthen:

	Berechnet	Gefunden
Laurinsäure, fest $C_{12} H_{24} O_2$		1 747 600
Myristinsäure „ $C_{14} H_{28} O_2$	2 056 150	2 053 824 = 100 : 99,9
Palmitinsäure „ $C_{16} H_{32} O_2$	2 364 700	2 361 856 = 100 : 99,9
Stearinsäure „ $C_{18} H_{36} O_2$	2 673 250	2 677 834 = 100 : 100,2

Die grosse Uebereinstimmung dieser Zahlen liefert den Beweis für die Zulässigkeit der von uns angewandten Methode der Ableitung der Werthe. Bei all den Säuren, für welche directe Bestimmungen des Wärmewerthes vorliegen, nähern sich die aus den Silbersalzen abgeleiteten Zahlen noch mehr den gefundenen Verbrennungswärmen der

freien Säuren, als dies bei unseren früheren Rechnungen der Fall war. Andererseits wird durch die vollkommene Gleichmässigkeit, welche sich in den Differenzen der einzelnen Glieder der ganzen Reihe der flüssigen Säuren zeigt, der Nachweis geliefert, dass die Verbrennungswärmen von der Essigsäure bis zur Valeriansäure ebenso wenig mit Fehlern behaftet sind, wie die der kohlenstoffreicheren Säuren, deren Werthe wir direct controlliren konnten. Es wird demnach auch der Wärmewerth der Ameisensäure, für welche wir keine Bestimmung ausführen konnten, weil das ameisensaure Silber sich beim Erwärmen mit lebhafter Explosion zersetzt, sich von dem der Essigsäure um den Betrag von 154 275 cal. unterscheiden, und es kann derselbe zu 59 018 cal. angenommen werden.

Nach Berthelot¹⁾ ist die Bildungswärme der Ameisensäure



Hieraus leitet sich die Verbrennungswärme 70 000 cal. ab.

Für die Essigsäure giebt Berthelot²⁾ den Werth 199 400 cal. als Verbrennungswärme. Hiernach würde die Differenz zwischen den beiden homologen Säuren nur 129 400 cal. betragen. Da aber eine so geringe Differenz zwischen zwei homologen Verbindungen noch niemals beobachtet worden ist, so muss die Richtigkeit dieser Zahlen bezweifelt werden.

Die glänzendste Bestätigung für die Richtigkeit der von uns abgeleiteten Zahl für den Wärmewerth der Ameisensäure und damit für den der ganzen Reihe der homologen Säuren ergibt sich aus der Bestimmung von Thomsen³⁾, welcher die Verbrennungswärme dieser Säure auf nassem Wege, durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium, bestimmte und für dieselbe 60 193 cal. fand. Beide auf gänzlich verschiedenem Wege gewonnenen Zahlen decken einander vollständig, und hiermit ist der sichere Beweis erbracht, dass die ganze Reihe der homologen Säuren, von der Ameisen-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 5, 317.

²⁾ Das. [5] 23, 200.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 5, 957.

säure bis zur Stearinsäure hin, und höchst wahrscheinlich über dieselbe hinaus, eine gleichmässig verlaufende Kette bildet, deren einzelne Glieder, bei gleichem Aggregatzustand, sich in ihrem Wärmewerth um die unveränderliche Grösse von 154 275 cal. von einander unterscheiden.

Fünfte Abhandlung.

Ueber die thermochemischen Beziehungen der Säuren und Alkohole der Fettsäurereihe;

von

F. Stohmann.

Da beim Uebergange der normalen Alkohole in die Säuren der Fettsäurereihe ein einfacher Austausch von zwei Wasserstoffatomen der CH_2OH Gruppe gegen ein Sauerstoffatom, unter Bildung der Carboxylgruppe stattfindet, so muss dieser, bei allen Gliedern der homologen Reihe sich wiederholende Process mit einer bestimmten Wärmetönung verbunden sein, deren Grösse sich aus der Differenz der Verbrennungswärmen der Alkohole und der Säuren ergibt. Nachdem durch die vorstehende Untersuchung die Wärmewerthe der ganzen Reihe der fetten Säuren festgestellt waren, lag es nahe, die zwischen den Säuren und Alkoholen obwaltenden Beziehungen näher zu untersuchen, um so mehr, da in neuerer Zeit die Verbrennungswärme einer Reihe von Alkoholen ermittelt worden ist. Als Material benutzen wir für:

Methylalkohol, die Bestimmung von Favre und Silbermann.¹⁾ Die für den Methylalkohol angenommene Zahl kann auf grosse Zuverlässigkeit keinen Anspruch machen, da sie aus vier Verbrennungen abgeleitet ist, deren Einzel-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 34, 434.

bestimmung in den Grenzen von 5290 bis 5380 cal. pro Gramm variiren.

Aethylalkohol, Angaben von Berthelot und Ogier.¹⁾ Nach diesen ist die Bildungswärme des Aethylalkohols aus seinen Elementen: $C_2 + H_4 + O = C_2H_6O$ flüssig... + 70,5 Cal. und demnach die Verbrennungswärme 324 500 cal.

Propylalkohol, Butyl-, Amyl- und Caprylalkohol, Bestimmungen von Louguinine.²⁾

Cetylalkohol, unsere eigenen Bestimmungen.³⁾ Um den festen Cetylalkohol mit den flüssigen Alkoholen vergleichen zu können, muss dessen Schmelzwärme zu seiner Verbrennungswärme hinzugerechnet werden. Die Schmelzwärme des Cetylalkohols ist von Favre und Silbermann⁴⁾, ohne Angabe der Methode, zu 29,2 cal. pro Gramm bestimmt worden. Unter Benutzung dieser Zahl wird die Verbrennungswärme des flüssigen Cetylalkohols 2511 282 cal. pro Gramm-Molekül.

Hiernach haben die bekannten Glieder der homologen Reihe folgende Werthe:

	cal.	Differenz.
Methylalkohol CH_4O	169 830	
Aethylalkohol C_2H_6O	324 500	154 670
Propylalkohol C_3H_8O	480 313	155 813
Butylalkohol $C_4H_{10}O$	636 706	156 393
Amylalkohol $C_5H_{12}O$	793 623	156 917
Caprylalkohol $C_8H_{18}O$	1 262 100	156 159 × 3
Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$	2 511 282	156 148 × 8
Mittel der Differenzen		156 097

Die Differenzen für je ein CH_2 sind daher in der homologen Reihe der Alkohole annähernd ebenso gleichmässig, wenn man von der ersten beiden Glieder absieht, wie in der Fettsäurereihe. Aber während das Mittel der Differenzen hier 156 097 cal. beträgt, ist es dort nur 154 275.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 23, 208.

²⁾ Das. [5] 21, 139; Compt. rend. 92, 525.

³⁾ Dies. Journ. [2] 31, 303.

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 31, 436.

Die CH_2 Gruppe hat in der Alkoholreihe einen um 1822 cal. höheren Werth als in der Säurereihe.

Vergleichen wir nunmehr den Wärmewerth der Alkohole mit den zugehörigen Säuren:

Cetylalkohol	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	2 511 282 cal.
Palmitinsäure ¹⁾	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	2 374 144 „
	Differenz	137 138 cal.
Caprylalkohol	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	1 262 100 cal.
Caprylsäure	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	1 139 965 „
	Differenz	122 135 cal.
Amylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	793 623 cal.
Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	676 676 „
	Differenz	116 947 cal.
•		
Butylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	636 706 cal.
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	522 678 „
	Differenz	114 028 cal.
Propylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	480 313 cal.
Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	367 945 „
	Differenz	112 368 cal.
Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	324 500 cal.
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	213 293 „
	Differenz	111 207 cal.
Methylalkohol	CH_4O	169 830 cal.
Ameisensäure	CH_2O_2	59 018 „
	Differenz	110 812 cal.

Auf den ersten Blick sind diese Differenzen unter einander so weit von einander abweichend, dass man versucht sein könnte, den Zahlen jede Zusammengehörigkeit abzusprechen. Bei genauerer Betrachtung erweisen sie sich aber als eine regelmässig von den kohlenstoffärmeren zu den

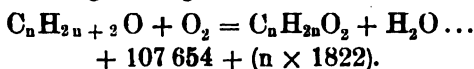
¹⁾ Die Schmelzwärme der Palmitinsäure ist hier, wie in der vorigen Abhandlung bei allen Säuren, zu 48 cal. pro Gramm angenommen.

kohlenstoffreicheren Verbindungen fortschreitende Zahlenreihe, deren Differenzen Multipla der Differenz des Werthes sind, welchen die CH_2 Gruppe in der Alkohol- und Säurereihe hat. Denn:

137 138	—	16 × 1822	=	107 986
122 135	—	8 × 1822	=	107 559
116 947	—	5 × 1822	=	107 837
114 028	—	4 × 1822	=	106 740
112 368	—	3 × 1822	=	106 902
111 207	—	2 × 1822	=	107 563
110 812	—	1 × 1822	=	108 990
		Mittel		107 654

Bei dieser Uebereinstimmung der Zahlen ist es gestattet, den sich ergebenden Mittelwerth zu benutzen, um für die Wärmetönung, welche beim Uebergange der Alkohole in Säuren stattfindet, einen Ausdruck zu finden.

Dieser wird ganz allgemein:



Selbstverständlich lässt sich dieser Werth benutzen, um aus dem bekannten Wärmewerth der Säuren den der Alkohole abzuleiten.

So z. B.:

Ameisensäure zum Methylalkohol

$$59\ 018 + 107\ 654 + 1 \cdot 1822 = 168\ 494; \text{ gef. } 169\ 830$$

$$100 \quad \quad \quad : \quad 100,8$$

Essigsäure zum Aethylalkohol

$$213\ 293 + 107\ 654 + 2 \cdot 1822 = 324\ 591; \text{ gef. } 324\ 500$$

$$100 \quad \quad \quad : \quad 100,0$$

Propionsäure zum Propylalkohol

$$367\ 945 + 107\ 645 + 3 \cdot 1822 = 481\ 056; \text{ gef. } 480\ 313$$

$$107 \quad \quad \quad : \quad 99,8$$

Buttersäure zum Butylalkohol

$$522\ 678 + 107\ 645 + 4 \cdot 1822 = 637\ 611; \text{ gef. } 636\ 706$$

$$100 \quad \quad \quad : \quad 99,9$$

Valeriansäure zum Amylalkohol

$$676\ 676 + 107\ 645 + 5 \cdot 1822 = 793\ 431; \text{ gef. } 793\ 623$$

$$100 \quad \quad \quad : \quad 100,0$$

424 Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen.

Caprylsäure zum Caprylalkohol

$$1\ 139\ 965 + 107\ 645 + 8.1822 = 1\ 262\ 186; \text{ gef. } 1\ 262\ 100$$

$$100 \quad : \quad 100,0$$

Palmitinsäure zum Cetylalkohol (beide flüssig)

$$2\ 374\ 144 + 107\ 645 + 16.1822 = 2\ 510\ 941; \text{ gef. } 2\ 511\ 282$$

$$100 \quad : \quad 100,0$$

Palmitinsäure zum Cetylalkohol (beide fest)

$$2\ 361\ 856 + 107\ 645 + 16.1822 = 2\ 498\ 653; \text{ gef. } 2\ 504\ 216$$

$$100 \quad : \quad 100,2$$

Die verhältnissmässig weite Abweichung beim Methylalkohol kann nicht befremden, da, wie oben erwähnt, die gefundene Verbrennungswärme auf unsicheren Daten beruht. Leitet man aus der berechneten Zahl den Wärmewerth pro Gramm ab, so ergibt sich dieser zu 5265 cal., während die Zahlen der Versuche von Favre und Silbermann innerhalb der Grenzwerte 5230 und 5380 cal. liegen.

Bei der Uebereinstimmung aller sonstigen Zahlen lässt sich hiernach der Wärmewerth sämtlicher homologen Alkohole der Fettsäurereihe durch einfache Rechnung aus den Wärmewerthen der Säuren, ableiten, und man erhält dann zwischen den einzelnen Gliedern der Alkoholreihe ebenso regelmässige Differenzen, wie wir sie in der Reihe der Säuren nachgewiesen haben:

		cal.	Differenz.
Methylalkohol	CH_4O	168 494	
Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	324 591	156 097
Propylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	481 056	156 465
Butylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	637 611	156 555
Amylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	793 431	155 820
Caprylalkohol	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	1 262 186	156 252 $\times 3$
Cetylalkohol (flüssig)	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	2 510 941	156 094 $\times 8$

Mittel der Differenzen 156 163

Wir behalten uns vor, die gleiche Untersuchung auf die Säuren, Aldehyde und Alkohole der aromatischen Reihe auszudehnen.

Leipzig, 15. August 1885.

Apparate für chemische Laboratorien;

von

Dr. Joh. Walter.

Exsiccator mit Heizvorrichtung.

Die in Liebig's Annal. d. Chemie 1885 Bd. 228, S. 305 von R. Anschütz gemachte Mittheilung über einen geheizten Exsiccator, welche ich verspätet gelesen habe, veranlasst mich, eine von mir schon vor etwa fünf Jahren benutzte ähnliche Vorrichtung, welche dem gleichen Zwecke dient, hier zu skizziren. Es liegt durchaus nicht in meiner Absicht, irgendwelche Prioritätsansprüche zu erheben, ich beschreibe vielmehr die von mir verwendeten Apparate nur deshalb, weil dieselben in ihrer Ausführung von den Anschütz'schen theilweise verschieden und für manche Zwecke vielleicht vortheilhafter sind.

Zuerst verwendete ich zur Erwärmung von im Exsiccator befindlichen Substanzen ein miteingestelltes vorgewärmtes Sandbad; obgleich dasselbe für sehr viele Zwecke recht gute Dienste leistet, so ist dessen Wärmevorrath doch bald erschöpft, weil man es in vielen Fällen nicht sehr heiss machen darf. Ebenso ist dessen Wärme auch nicht zum Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen im Vacuum ausreichend; letztere Operation geht ja sehr leicht von Statten, wenn man in Kolben arbeitet, doch die getrockneten Substanzen sind dann oft nur sehr schwer aus diesen zu entfernen, so dass der Wunsch herantritt, die Vacuumverdampfung in Schalen oder Bechergläsern vornehmen zu können. Für diesen Zweck hatte ich mir die in Fig. 1 u. 2 (Tafel IV) skizzirten Apparate construirt; ersterer benutzt die in Laboratorien immer vorhandene kleinere, letzterer die jetzt auch häufig anzutreffende grosse Exsiccatorform. In meinen Apparaten hatte ich diese benutzt, wie man sie gewöhnlich zur Hand hat, und nur noch einige Oeffnungen durch das Glas bohren lassen; Anbringung von Tubulaturen gleich von der Glashütte aus ist aber empfehlenswerther. Die Einrichtung von Fig. 1 empfiehlt

sich, wenn man eine längere Reihe von Versuchen in demselben Gefässe, Schale, Tiegel oder Becherglas auszuführen hat; man wickelt dann ein dünnes Blei- oder Zinnrohr (wie solche zu pneumatischen Lätwerken verwendet werden) dicht um das Gefäss, hängt die einzelnen Windungen eventuell noch mit etwas dünnem Draht zusammen und stellt das Ganze auf einen Untersatz in den Exsiccator. Die Röhre wird entsprechend länger genommen und die beiden Enden durch die beiden seitlichen Tubulaturen gesteckt, wo dann die abschliessenden Kautschukstopfen darüber gestreift werden. Da man besonders bei grösseren Exsiccatoren in die Lage kommt, heute dieses, morgen ein anders geformtes Gefäss einzustellen, und es unbequem ist, jedesmal auch die Heizschlange wechseln zu müssen, so habe ich es hierfür besser gefunden, ein Sandbad durch den die Heizschlange passirenden Dampf zu erwärmen und erst in dieses den Gegenstand zu stellen. Man macht die Einrichtung entweder mit Schlange, wie Fig. 1, und stellt in diese eine metallene Schale als Sandbad, oder man lässt, wie Fig. 2 zeigt, zwei Kupferschalen, welche einen Abstand von etwa 10 Mm. haben, mit ihren oberen Rändern zusammenlöthen. Die Dampfeströmung erfolgt oben, die Ausströmung unten durch den mit einem Ausschnitt versehenen Untersatz. Die Röhren, welche durch die Kautschukstopfen gehen, macht man am besten separirt von der Heizvorrichtung und verbindet sie innerhalb des Apparates durch Kautschuk oder Löthung mit jener. Blei- oder Zinnrohr ist für diese Durchführungsstücke nicht gut, besser Kupfer oder noch besser Glas, doch springt letzteres leicht, wenn man mit Wasserdampf arbeitet. Nimmt man Metallrohrstücke, so löthet man zweckmässig aussen auf diese ein halbkugelförmig ausgeschlagenes Kupferblättchen, *c*, in Fig. A (Taf. IV), welches dann mit seinen scharfen Rändern gegen den Kautschukstopfen gezogen wird und eine weitere Dichtungsfläche bildet. Da Kautschukstopfen um die geheizten Röhren herum immer mehr oder weniger — je nach der Qualität des Kautschuks und der angewendeten Wärme — weich und undicht werden, so dürfte es sich, für den Fall eine Apparatenwerkstätte die Ausführung derartiger Exsicc-

toren an die Hand nehmen wollte, empfehlen, zur Dichtung Stopfbüchsenpackung, wie solche an Luftpumpenglocken angebracht werden, zu verwenden und Asbest als Verpackungsmaterial.

Beide Exsiccatorconstructionen habe ich auf Taf. IV so skizzirt, wie dieselben zur Vacuumeindampfung von grösseren Flüssigkeitsmengen dienen können; bei Fig. 1 lässt man die Lösung durch den Trichter in dem Masse eintropfen, wie dieselbe verdampft; bei Fig. 2 wird dieselbe ebenso, durch einen Glashahn regulirbar, direct aus einem Becherglase eingesogen. Die Verbindungen mit der Luftpumpe werden bei *m* bewirkt, und zweckmässiger Weise eine besondere Tubulatur hierfür am unteren Exsiccatortheile angebracht, nicht aber, wie es gewöhnlich der Fall ist. Ist man mit dem Eindampfen fertig, so lässt man noch einen getrockneten schwachen Luftstrom (so dass er das Vacuum nicht besonders beeinträchtigt) durch die Röhren, welche erst die Flüssigkeit zuführten und nun etwas weiter heruntergeschoben werden, eintreten, was das Trocknen sehr befördert. Schwefelsäure als Absorptionsmittel für die Wasserdämpfe hat man bei geheizten Exsiccatoren nicht immer nöthig, die Trocknung geht sonst sehr gut von statten; muss man dieselbe aber doch benutzen, so nimmt man hierfür ein ringförmiges Blei- oder Porzellengefäss und stellt den Untersatz des Heizapparates in die mittlere Oeffnung desselben. Dampft man viel Flüssigkeit ein, so giebt man natürlich nicht die Schwefelsäure gleich mit in den Apparat, sondern lässt dieselbe erst für die eigentliche Trocknung durch ein mit Hahn versehenes Rohr, welches in einer der Tubulaturen mit befestigt ist, einsaugen; auch das obere Rohr, durch welches man anfangs die Flüssigkeit eintreten lässt, kann man dazu benutzen, wenn man es entsprechend biegt und es dann für jeden der beiden Zwecke im Kautschukstöpsel so dreht, dass die untere Oeffnung einmal über das Verdampfungsgefäss, das anderemal über die Schwefelsäureschale kommt.

Die Wärme in dem Heizkörper wird durch die Dämpfe irgend einer Flüssigkeit von passendem Siedepunkt erzeugt; erwärmte Flüssigkeiten, wie Anschütz empfiehlt, sind nicht

praktisch, da dieselben nicht die gebundene Wärme der Dämpfe enthalten. Meist genügt Wasserdampf; muss man zu einem anderen Mittel, von niedrigerem oder höherem Siedepunkt, greifen, so richtet man den Apparat automatisch wirkend ein, nämlich dass die Dämpfe hinter der Heizvorrichtung durch einen kleinen bleiernen Schlangenkühler, welcher nur wenig Raum erfordert, vollständig condensirt werden und die Flüssigkeit dann durch ein ∞ förmig gebogenes Trichterrohr wieder in das Verdampfungsgefäß zurückgelangt.

Tropftrichter.

Bei den gewöhnlichen Tropftrichtern ist es oft wünschenswerth, dieselben mit ihrer unteren Spitze in die Flüssigkeit eintauchen und die zulaufende Lösung bis auf den Boden des Gefäßes gelangen zu lassen; man kann dann aber die Schnelligkeit des Einlaufens nicht genau reguliren, weil man die Tropfenbildung nicht mehr sieht, ohne noch eine Trichterröhre einschalten zu müssen. Ich richte mir nun gleich die kleinen Glashahntrichter für diesen sehr oft vorkommenden Zweck in der Weise ein, wie Fig. 3 (Taf. IV) zeigt: unterhalb des Glashahnes ist um die Abtropfröhre *b* eine kleine Kugel *a* geblasen, und diese gestattet, dass man das Abtropfen immer beobachten und nach diesem die Operation reguliren kann, auch wenn der untere Theil in eine Flüssigkeit oder einen undurchsichtigen Apparat hineinragt.

In Fig. 4 (Taf. IV) ist die Verwendung dieses Trichters gezeichnet, wie er sich bei Gasentwickelungen, zum Einlaufen der Säure u. s. w. empfiehlt. Die von dem Trichter abwärts gehende Röhre ist noch bei *m* zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, welche etwas kleiner ist als die lichte Weite der übergeschmolzenen Röhre. Die Säure u. s. w. fließt durch den Tropftrichter bis auf den Boden der Röhre, steigt dann wieder und fließt entweder direct in die Flüssigkeit, welche zur Reaction kommt, oder nach aussen an *c*

herunter und tropft unter dieser Röhre ab. Das entwickelte Gas gelangt durch die Löcher *d* in den oberen Theil der äusseren Röhre und entweicht durch das zur Verbindung dienende Rohrstück *v*.

Das Ganze wird durch die punktirt gezeichneten Stopfen *b* in dem Kolbenhals befestigt. Gegenüber der gewöhnlichen S förmigen Einlauffröhre besitzt diese den Vortheil eines ganz gleichmässigen Eintropfens, wodurch leicht ein constanter Gasstrom ohne besondere Beaufsichtigung der Apparate erzielt wird; auch läuft aus dieser Gasentwickelungsröhre nicht die den Verschluss bildende Flüssigkeitssäule ganz ab, wie bei den Tropftrichtern. Das untere Ende von *c* kann, ohne ein Verstopfen befürchten zu müssen, bis auf den Boden der Gasentbindungsgefässe reichen, wenn sich nur die Löcher *n* über der sich gewöhnlich am Boden sammelnden Schlamm-schicht befinden.

Basel, im Juli 1885.

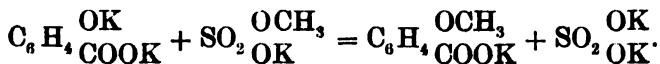
Kleine Mittheilungen;

von

E. von Meyer.

Einfache Darstellung von Anissäure.

Die künstliche Gewinnung von Anissäure durch Einwirkung von Jodmethyl auf Paraoxybenzoësäure in alkalischer Lösung etc. ist umständlich, auch kostspielig. Der Gedanke liegt nahe, die Darstellung derselben durch Wechselwirkung von basisch-paraoxybenzoësauerm Kali und methyläther-schwefelsauerm Kali zu versuchen, gemäss der Gleichung:



Herr P. Richter (aus Freiberg) hat in dieser Richtung Versuche angestellt.

Das basisch-paraoxybenzoësaure Kali lässt sich leicht durch Erhitzen von salicylsaurem Kali auf 220° bereiten¹⁾ oder man löst Paraoxybenzoësaure in der nöthigen Menge Kalilauge auf. Zu der Lösung des Salzes fügt man einen Ueberschuss von methylätherschwefelsaurem Kali, dampft, zuletzt unter fleissigem Umrühren, zur Trockne und trägt den Rückstand in verdünnte heisse Salzsäure ein. Der entstehende Niederschlag wird aus Wasser, welchem wenig Alkohol zugesetzt ist, umkrystallisirt. Für den Fall, dass die Reaction unvollständig war, empfiehlt es sich, die getrocknete Fällung mit Chloroform zu behandeln, welches die etwa noch vorhandenen Paraoxybenzoësaure nicht aufnimmt; den nach Abdestilliren der Chloroformlösung bleibenden Rückstand krystallisirt man, wie oben, um und erhält so chemisch reine Anissäure. Die Ausbeute daran ist gut.

Ueber ein im käuflichen Phenylhydrazin enthaltenes Produkt.

Herr Pfitzinger hat die Beobachtung gemacht, dass beim Vermischen von Phenylhydrazin mit Benzol aus der klaren Lösung, zumal nach dem Umrühren derselben, ein krystallinischer Körper ausgeschieden wird. Dass derselbe ein das Phenylhydrazin verunreinigendes Produkt ist, liegt auf der Hand. Sowohl das von Kahlbaum bezogene, als das von den Farbwerken zu Höchst in liberalster Weise zur Verfügung gestellte Phenylhydrazin zeigte die Abscheidung obigen Körpers. Derselbe bildet kleine, fettig anzuühlende Blättchen, ist schwefelhaltig, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Benzol; er schmilzt bei 96°. Höchst unbeständig, zersetzt er sich sogar schon durch Liegen an der Luft und lässt sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen; wenn eine Lösung desselben in Aceton selbst bei gewöhn-

¹⁾ Vergl. Ost, dies. Journ. [2] 11, 24.

licher Temperatur verdunstet, hinterbleibt ein dunkles, stark nach Phenylmercaptan riechendes Oel. — In Natronlauge löst er sich mit blassrother Farbe; durch Salzsäure wird aus dieser Lösung ein schmutzig grüner Niederschlag gefällt. Im Rohre mit Salzsäure auf 230° erhitzt, spaltet die Verbindung ihren Schwefel z. Thl. als Schwefelkohlenstoff ab. Die Zusammensetzung dieses eigenthümlichen Nebenproduktes, über welches sich bisher in der chemischen Literatur keine Angabe findet, ist von Hrn. Pfitzinger noch nicht sicher ermittelt; derselbe wird seine vollständigeren Beobachtungen später mittheilen.

Leipzig, im August 1885.

Ueber einige Methylenverbindungen;

von

L. Henry.¹⁾

Methylenchlorbromid: CH_2ClBr , entsprechend dem Aethylenchlorbromid, durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf das Methylenchlorjodid²⁾ dargestellt, ist eine angenehm ätherisch riechende, leicht bewegliche und farblose Flüssigkeit, lichtbeständig. Dasselbe siedet bei 68° — 69° , hat die normale Dampfdichte (gef. 4,43; berechn. 4,47) und bei 19° das specif. Gewicht 1,9907.

Methylenbromjodid: CH_2BrJ wird durch Behandeln von Methylenjodid mit einer unzureichenden Menge Brom oder besser Bromjod gebildet und durch Rectificiren des Produktes rein gewonnen; seine Siedetemperatur: 138° — 140° liegt zwischen der des Methylenjodids (180°) und des Methylenbromids (98°). Das Methylenbromjodid ist eine farb-

¹⁾ Aus Compt. rend. 101, 599.

²⁾ Silva, Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1470.

lose, am Licht jedoch sich dunkelroth färbende Flüssigkeit von 2,926 specif. Gewicht (bei 17°); seine Dampfdichte wurde zu 7,65 bestimmt (berechnet 7,63).

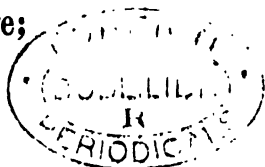
Diäthoxymethan, $\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$, dem Methylal, $\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right.$, homolog, entsteht durch Wechselwirkung von Methylenejodid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von angenehmem, eigenthümlichem Geruch, hat bei 16,7° 0,8275 spec. Gewicht und siedet zwischen 82° und 83° (unter normalem Druck von 760 Mm.); seine Dampfdichte wurde ermittelt zu 3,44, während die berechnete 3,59 ist. In Wasser löst sich dasselbe kaum, in Chlorcalciumsolution gar nicht. Mit dem Diäthoxymethan ist die Reihe der äthoxylierten Derivate des Methans vollständig, wie sich aus folgender Zusammenstellung derselben (nebst zugehörigen Siedetemperaturen) ergibt:

	Siedepunkt.
Aethoxymethan, Methyläthyläther: $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	11°
Diäthoxymethan (Aethylal): $\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$	82°—83°
Triäthoxymethan, Orthoameisensäureäther: } $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	145°—146°
Tetraäthoxymethan, Orthokohlensäureäther: } $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	158°—159°

Zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kürbiskeimlinge;

von

E. Schulze.



Für die Erforschung der Umwandlungen, welche die stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheile im pflanzlichen Stoffwechsel erleiden, bilden bekanntlich die Keimlinge sehr geeignete Objekte. In den ungekeimten Samen finden sich als stickstoffhaltige Reservestoffe Eiweisssubstanzen in grosser Quantität vor, während Stickstoffverbindungen anderer Art daneben nur in verhältnissmässig geringen Mengen vorhanden sind; Keimpflanzen, welche sich eine Zeit lang unter Lichtabschluss entwickelt haben, enthalten dagegen in beträchtlicher Quantität Produkte der regressiven Stoffmetamorphose (Amide u. s. w.) — Substanzen, welche aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen, insbesondere aus den Eiweissstoffen der Samen sich während der Keimung gebildet haben. Man darf vermuthen, dass Umwandlungen, wie sie in keimenden Samen vorgehen, auch in den späteren Vegetationstadien der Pflanzen die stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheile betreffen; für die Erforschung dieser Umwandlungen liegen aber bei den im Dunkeln gezogenen Keimpflanzen die Verhältnisse deshalb besonders günstig, weil in diesen die Umwandlungsprodukte in relativ grosser Menge sich vorfinden (insbesondere in den Keimlingen stickstoffreicher Samen), weil ferner hier nicht wie in den grünen Pflanzentheilen durch das Dazwischentreten des Assimilationsprocesses eine verwickeltere Sachlage geschaffen wird.

Für die von meinen Mitarbeitern und mir in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen haben neben den Keimlingen der gelben Lupine hauptsächlich die Kürbiskeimlinge als Objekt gedient. Die mit letzteren erhaltenen Ergebnisse sind in einer Abhandlung zusammengestellt worden, welche ich in Verbindung mit J. Barbieri in

dieser Zeitschrift¹⁾ früher veröffentlicht habe. Diese Arbeit zeigt manche Lücken und manche Unvollkommenheiten — was leicht erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass sie einen der ersten Versuche bildet, welche zur Erforschung der mit dem Keimungsvorgang verbundenen Umsetzung der stickstoffhaltigen Samenbestandtheile gemacht wurden. Dies veranlasste mich, die Untersuchung zu wiederholen. Ich wurde dabei aufs Beste unterstützt von den Herren Dr. E. Bosshard und E. Steiger, insbesondere haben dieselben die erforderlichen quantitativen Bestimmungen fast ohne Ausnahme ausgeführt.

Ehe ich die nun gewonnenen Resultate mittheile, will ich die früher erhaltenen kurz recapituliren. In der von J. Barbieri und mir publicirten Arbeit wurde nachgewiesen, dass man aus dem Saft der Kürbiskeimlinge Glutaminsäure abscheiden kann, nachdem man denselben zuvor mit einer Mineralsäure erhitzt hat. Da bei letzterem Vorgange auch ein Ammoniaksalz entsteht, so musste es für höchst wahrscheinlich erklärt werden, dass in den genannten Keimlingen ein Homologes des Asparagins, das Glutamin enthalten sei; doch konnte diese Annahme nicht sicher bewiesen werden, weil es nicht gelang, ein solches Amid aus dem Saft zur Abscheidung zu bringen. Neben Glutaminsäure erhielten wir auch ein wenig Asparaginsäure, deren Entstehung wir auf einen Gehalt der Keimlinge an Asparagin zurückführten; die letztere Annahme wurde dadurch fast zur Gewissheit erhoben, dass wir wenigstens in einem Falle Asparagin aus den Keimlingen zur Abscheidung bringen konnten. Ferner vermochten wir aus den Kürbiskeimlingen Tyrosin und einen im Verhalten mit Leucin übereinstimmenden Stoff zu gewinnen. Endlich konnten wir es sehr wahrscheinlich machen, dass bei der Zersetzung der Eiweisssubstanz der Kürbissamen ausserhalb des Organismus durch Salzsäure die einzelnen Amidosäuren in einem ganz anderen Mengenverhältniss entstehen, als bei der Spaltung jener Eiweisssubstanz in den Keimlingen.

¹⁾ Diea. Journ. [2] 20, 385—418. Kurze Mittheilungen über die Ergebnisse sind in den Ber. Berl. chem. Ges. 11, 710 u. 1233 gemacht worden.

Oben ist gesagt worden, dass der früheren Arbeit einige Mängel anhaften; es wird zweckmässig sein, dieselben näher zu bezeichnen. Erstens ist der Nachweis für das Vorhandensein von Glutamin in den Keimlingen in der früheren Arbeit nicht mit Sicherheit geführt worden; ferner haben wir das Leucin nicht in ganz reinem Zustande erhalten und konnten dasselbe daher auch nicht ganz sicher identificiren; endlich sind die quantitativen Bestimmungen, durch welche wir uns über den Gehalt der Keimlinge an Glutamin und an Ammoniak Aufschluss zu verschaffen suchten (Bestimmungen, für deren exacte Ausführung freilich auch jetzt noch die Mittel mangeln), mit Fehlern behaftet; diese Fehler entsprangen zum grossen Theil dem Umstande, dass wir über das Verhalten des damals noch nicht isolirten Glutamins gegen die bei jenen Bestimmungen zur Anwendung kommenden Reagentien keine genügende Kenntniss besaßen.¹⁾

Durch die späteren Untersuchungen, deren Ergebnisse ich im Folgenden mittheile, ist der Nachweis für das Vorhandensein von Glutamin, Asparagin, Leucin und Tyrosin in den Kürbiskeimlingen weit vollständiger geführt worden als früher. Wir haben daneben noch einige andere stickstoffhaltige Stoffe in den genannten Keimlingen auffinden und die Quantitätsbestimmungen auf eine bessere Grundlage bringen können.

Die Kürbissamen, welche wir für unsere Versuche verwendeten, waren aus der Handlung von Metz & Comp. in Steglitz bei Berlin bezogen und gehörten zwei verschiedenen, vom Lieferanten als „Feldkürbis“ und „grosser gelber Speisekürbis“ bezeichneten Sorten an; vorzugsweise kam die erstere Sorte zur Verwendung. Bestimmungen des Stickstoff- und des Fettgehaltes in den entschälten Samen dieser Sorte gaben folgende Zahlen:

Gesamtstickstoff	5,98	%	der	Samentrockensubstanz
Fett	52,00	„	„	„

¹⁾ Wir glaubten annehmen zu dürfen, dass das Verhalten des Glutamins demjenigen des Asparagins völlig analog sei, was aber nach unseren jetzigen Kenntnissen als nicht ganz zutreffend zu bezeichnen ist.

Bei der Analyse der für unsere früheren Versuche verwendeten Samensorten waren folgende Zahlen gefunden worden¹⁾:

	Sorte A.	Sorte B.	
Gesamtstickstoff	5,96 %	5,78 %	der Samentrockensubstanz
Fett (Aetherextract)	52,00 „	53,60 „	„ „

Demnach scheint die Zusammensetzung der entschälten Kürbissamen eine ziemlich constante zu sein. Dass „nicht eiweissartige“ lösliche Stickstoffverbindungen in den ungekeimten Samen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind, ist in unserer früheren Arbeit nachgewiesen worden.

Die Keimlinge wurden in grossen mit Flusssand gefüllten Kästen aus Zinkblech in einem verdunkelten Zimmer gezogen (einige Vegetationen in irdenen, gleichfalls mit Sand gefüllten Töpfen); sie wurden mit destillirtem Wasser begossen.

Der Uebersichtlichkeit halber widme ich in Folgendem jedem der in den Keimlingen von uns aufgefundenen stickstoffhaltigen Bestandtheile einen mit besonderer Ueberschrift versehenen Abschnitt.

Glutamin.

Nachdem wir gefunden hatten, dass aus dem Rübensaft das Glutamin durch Ausfällung mittelst salpetersaurem Quecksilberoxyds gewonnen werden kann, versuchten wir, es nach dem gleichen Verfahren aus Kürbiskeimlingen darzustellen. Die frischen Keimlinge wurden unter Zusatz von Sand zerrieben, der Saft durch Auspressen und darauf folgendes Auswaschen mit Wasser gewonnen. Die so erhaltene Flüssigkeit versetzten wir mit Bleiessig in schwachem Ueberschuss, entfernten die dadurch hervorgebrachte Fällung durch Filtration und fügten zum Filtrat eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd.²⁾ Es entstand ein starker weisser

¹⁾ Dies. Journ. [2] 20, 392.

²⁾ Zur Darstellung dieser Lösung wurde ein krystallinisches Präparat von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit kaltem Wasser behandelt und das ungelöst bleibende basische Salz durch Filtration entfernt.

Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, sodann in Wasser aufgerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirten wir mit Ammoniak und dunsteten sie im Wasserbade bei gelinder Wärme auf ein geringes Volumen ein¹⁾; sie wurde dann unter eine Glasglocke über Schwefelsäure gestellt und der weiteren langsamen Verdunstung überlassen.

In den ersten Versuchen lieferten diese Flüssigkeiten gar keine Krystallisationen von Glutamin; wir erhielten aus denselben aber einen im Verhalten mit Glutaminsäure übereinstimmenden Körper, als wir sie nach demjenigen Verfahren behandelten, welches uns früher zur Darstellung der genannten Amidosäure aus dem Saft der Kürbiskeimlinge gedient hat.²⁾ Aus diesem Ergebniss mussten wir schliessen, dass in der bei Zerlegung des Quecksilberniederschlags erhaltene Flüssigkeit Glutamin vorhanden war, aber durch Beimengungen am Auskrystallisiren verhindert wurde. Wir unterwarfen daher in einem zweiten Versuche den aus den Kürbiskeimlingen gewonnenen Saft einer fraktionirten Ausfällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Der zuletzt erhaltene Theil des Niederschlags lieferte nun, als er in der oben beschriebenen Weise verarbeitet wurde, in geringer Menge Krystalle, welche im Aussehen und im Verhalten mit dem aus Rüben gewonnenen Glutamin übereinstimmten, gemengt mit etwas Tyrosin, von welchem sie jedoch durch Lösen in schwach erwärmtem Wasser leicht getrennt werden konnten.³⁾ Die Quantität, in welcher wir diese Krystalle erhielten, war jedoch nicht gross genug, um durch eingehende Untersuchung ihre Identität mit Glutamin feststellen zu können.

¹⁾ Da die Flüssigkeit während des Eindampfens allmählich wieder saure Reaction annimmt, so wurden von Zeit zu Zeit einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak zugefügt.

²⁾ Man vergl. in Betreff dieses Verfahrens die frühere Arbeit, S. 398.

³⁾ Die Ergebnisse dieser Versuche sind schon in einer Publication über das Glutamin (Ber. Berl. chem. Ges. 16, 312) erwähnt worden.

Zu einem besseren Resultate führten Versuche, welche wir im verflossenen Winter ausgeführt haben. Da in den Lupinenkeimlingen besonders die Axenorgane (Wurzel mit hypocotyles Glied etc.) sehr asparaginreich sind, so war zu vermuthen, dass in den Kürbiskeimlingen diese Theile von Glutamin enthalten. Wir benutzten daher für neue Versuche nur die Axenorgane dieser Keimlinge. Dieselben wurden in frischem Zustande zerrieben, der Saft ausgepresst und in der oben beschriebenen Weise behandelt. Bei Verarbeitung der so gewonnenen Quecksilberniederschläge erhielten wir Flüssigkeiten, welche nach dem Eindunsten auf ein geringes Volumen ziemlich reichliche Krystallisationen von Glutamin lieferten.¹⁾ Aus sechs Vegetationen von Kürbiskeimlingen, welche aus zwei verschiedenen Samensorten dargestellt waren, erhielten wir in solcher Weise Glutamin. Dasselbe glich völlig dem aus dem Rübensaft dargestellten: es krystallisirte wie dieses in feinen weissen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthielten, sich ziemlich schwer in kaltem leicht in heissem Wasser lösten, und durch Alkalien rasch unter Ammoniakbildung zersetzt wurden. Aus einer in der Hitze mit Kupferoxydhydrat gesättigten wässerigen Lösung der Krystalle schied sich beim Erkalten eine dem Glutamin kupfer gleichende blaue krystallinische Verbindung aus. Wir bestimmten in derselben den Kupfergehalt und erhielten dabei folgende Resultate:

1) 0,2019 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben, im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,0452 Grm. CuO.

2) 0,2094 Grm. Substanz (von einem zweiten Präparat) gaben 0,0464 Grm. CuO.

Berechnet	Gefunden.	
für $(C_5H_9N_2O_3)_2 Cu$.	1.	2.
Cu 17,94 %	17,86 %	17,69 %

Dass die beschriebene Substanz Glutamin war, wird ausser durch die im Vorigen mitgetheilten Thatsachen noch dadurch bewiesen, dass sie bei der Zersetzung Glutamin-

¹⁾ Wenigstens dann, wenn die Keimlinge drei Wochen oder länger vegetirt hatten. Jüngere Keimlinge lieferten weniger Glutamin.

säure lieferte. Die Darstellung der letzteren geschah in folgender Weise: Wir kochten das Glutamin mit Barytwasser, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war, fällten den Baryt sodann durch Schwefelsäure aus, filtrirten und verdunsteten das Filtrat zur Krystallisation. Die so erhaltenen Krystalle wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Kupferoxydhydrat gesättigt, das beim Eindunsten der Flüssigkeit sich ausscheidende Kupfersalz wieder durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so dargestellte Amidosäure stimmte im Aussehen und im Verhalten mit Glutaminsäure überein. Die Salzsäureverbindung derselben krystallisirte in glänzenden Tafeln. Hr. Professor K. Haushofer in München hatte auf meine Bitte die Güte, diese Verbindung krystallographisch zu untersuchen; er theilte mir über die Resultate dieser Untersuchung Folgendes mit:

„Die Beschaffenheit der übersendeten Krystalle gestattete eine hinreichend genaue Untersuchung derselben. Aus den Winkelmessungen sowie aus den optischen Verhältnissen ergibt sich die vollständige Identität derselben mit der von Becke¹⁾ untersuchten salzsauren Glutaminsäure.“

Diese Thatsachen machen es zweifellos, dass die Kürbiskeimlinge Glutamin enthalten.

Asparagin.

Dass die Kürbiskeimlinge zuweilen Asparagin in ziemlich grosser Quantität enthalten, zeigte sich in den behufs der Abscheidung des Glutamins unternommenen Versuchen; in einem Falle nämlich lieferte die Flüssigkeit, welche bei Verarbeitung des durch salpetersaures Quecksilberoxyd im Saft hervorgebrachten Niederschlags erhalten wurde, eine der Menge nach beträchtliche Krystallisation von Asparagin. Zur Identificirung desselben diente, neben dem charakteristischen Aussehen und dem Verhalten der Krystalle²⁾, eine Bestimmung des Krystallwassergehalts:

¹⁾ Zeitschr. f. Krystallographie 5, 366.

²⁾ Das Asparagin ist auch ohne Ausföhrung analytischer Bestimmungen und ohne Krystallmessungen an folgenden Merkmalen zu er-

0,809 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0870 Grm. = 11,97 % an Gewicht (während die Theorie 12,0 % verlangt).

Dass in diesem Falle das Glutamin in den Keimlingen durch Asparagin vertreten war, darf wohl als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden.¹⁾ Es gelang uns aber auch nachzuweisen, dass in denjenigen Kürbiskeimlingen, welche Glutamin enthalten, neben dem letzteren Asparagin in geringer Menge sich vorfindet, und zwar kommt dasselbe in den Cotyledonen der Keimlinge vor. Der Nachweis geschah in folgender Weise: Die getrockneten Cotyledonen wurden zerrieben und sodann mit heissem Wasser extrahirt, die Extracte zuerst mit Bleiessig in schwachem Ueberschuss, dann (nach der Filtration) mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt; der durch letzteres Reagens hervorgebrachte starke Niederschlag wurde in Wasser aufgeführt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit ebenso behandelt, wie es früher beschrieben worden ist. Aus dieser Flüssigkeit schied sich zuerst eine unkrystallinische Substanz aus (einen später noch zu beschreibenden Stoff einschliessend), welcher jedoch einige Asparaginkrystalle beigemischt waren. Die von dieser Ausscheidung abfiltrirte Mutterlauge lieferte bei weiterem Verdunsten noch mehr Asparagin. Die vorher erwähnte

kennen: Es krystallisirt in durchsichtigen Krystallen, welche bei langsamer Ausbildung eine bedeutende Grösse erreichen und bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Sättigt man die wässrige Lösung in der Hitze mit Kupferoxydhydrat, so erhält man eine lasurblaue Flüssigkeit; beim Erkalten scheidet sich aus derselben eine fein krystallinische Kupferverbindung aus, welche (wenigstens in reinem Zustande) schön blau mit einem Stich in's Violette ist. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge entwickelt das Asparagin lebhaft Ammoniak; erhitzt man es mit verdünnter Salzsäure, so entsteht in der Flüssigkeit ein Ammoniaksalz. Diese Reactionen giebt freilich auch das Glutamin; da dasselbe aber in feinen Nadeln ohne Krystallwasser krystallisirt, so ist eine Verwechslung kaum möglich. Will man bei der Identificirung des Asparagins eine analytische Bestimmung zu Hülfe nehmen, so empfiehlt sich für diesen Zweck die leicht ausführbare Krystallwasserbestimmung.

¹⁾ Eine Beobachtung, welche zu dem gleichen Schlusse führt, ist schon in der früheren Arbeit mitgetheilt worden.

amorphe Substanz liess sich durch Abschleimen vom beigemengten Asparagin trennen. Letzteres wurde dann durch Umkrystallisiren gereinigt. Bei einer späteren Darstellung erhielten wir neben dem Asparagin auch Tyrosin; die beiden Körper lassen sich, da ihre Löslichkeit im Wasser eine so verschiedene ist, ohne Schwierigkeit von einander trennen.

Das so gewonnene Präparat stimmte im Aussehen und Verhalten vollkommen mit Asparagin überein. Bestimmungen des Krysalwasser- und des Stickstoffgehalts gaben folgende Resultate:

- 1) 0,569 Grm. Subst. verloren bei 100° 0,0675 Grm. an Gewicht.
- 2) 0,4095 " " " " 100° 0,0490 " " "
- 3) 0,819 " " gaben nach der Methode von Kjeldahl 0,05857 Grm. N in Ammoniakform (= 15,15 Ccm. Barytwasser).¹⁾

Berechnet		Gefunden.		
für C ₄ H ₈ N ₂ O ₅ + H ₂ O.		1.	2.	3.
H ₂ O	12,00 %	12,05 %	11,96 %	—
N	18,87 "	—	—	18,96 %

Aus allen von uns in der beschriebenen Weise untersuchten Cotyledonen (von mehreren Vegetationen von Kürbiskeimlingen stammend) vermochten wir Asparagin abzuscheiden. Diese Thatsache steht im Einklang mit dem in der früheren Arbeit erbrachten Nachweis, dass man aus den mit Salzsäure gekochten Extracten aus Kürbiskeimlingen neben Glutaminsäure auch etwas Asparaginsäure gewinnen kann.

Aus den glutaminhaltigen Niederschlägen, welche in den aus den Axenorganen der Keimlinge dargestellten Extracten durch salpetersaures Quecksilberoxyd hervorgebracht wurden, haben wir in keinem Falle Asparagin erhalten.

Tyrosin.

Die Abscheidung des Tyrosins aus den Kürbiskeimlingen wurde von J. Barbieri und mir²⁾ in folgender Weise aus-

¹⁾ Titre des Barytwassers: 1 Ccm. = 0,008866 Grm. N.

²⁾ Man vergl. die frühere Abhandlung S. 401.

geführt: Der aus den zerriebenen frischen Keimlingen durch Auspressen und nachfolgendes Auswaschen mit Wasser gewonnene Saft wurde durch Erhitzen vom Eiweiss befreit, dann auf ein geringes Volumen eingedunstet und mit viel Weingeist versetzt; die dadurch hervorgebrachte Fällung entfernten wir durch Filtration und dunsteten das Filtrat zum dünnen Syrup ein. Aus letzterem schied sich nach einiger Zeit Tyrosin in kleinen warzenförmigen Krystallgruppen aus. Aus vier nach einander untersuchten Vegetationen von Kürbiskeimlingen vermochten wir in solcher Weise Tyrosin zur Abscheidung zu bringen. Bei der späteren Untersuchung gingen wir nicht speciell auf den Nachweis des Tyrosins aus, erhielten dasselbe aber in vielen Fällen als Nebenprodukt, so z. B. in den Versuchen, welche behufs der Abscheidung des Glutamins aus den Keimlingen unternommen wurden. Die durch salpetersaures Quecksilberoxyd in den Extracten hervorgebrachten Niederschläge, aus denen wir das Glutamin zu gewinnen suchten, enthielten in den meisten Fällen etwas Tyrosin. Aus den bei Zerlegung dieser Niederschläge erhaltenen Flüssigkeiten krystallisirt dasselbe mit dem Glutamin aus; die Trennung beider Körper liess sich natürlich leicht bewerkstelligen, da dieselben in Bezug auf die Löslichkeit im Wasser sehr von einander abweichen.

Auch in den Cotyledonen der Kürbiskeimlinge liess sich auf diesem Wege Tyrosin nachweisen. Als die aus den getrockneten Cotyledonen dargestellten wässrigen Extracte zuerst mit Bleiessig, dann mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, und die durch letzteres Reagens hervorgebrachten Niederschläge in der früher beschriebenen Weise verarbeitet wurden, resultirten Flüssigkeiten, aus denen beim Verdunsten Tyrosin neben anderen Körpern (Asparagin etc.) sich ausschied; wegen seiner Schwerlöslichkeit konnte es leicht von den Beimengungen getrennt werden. Es wurde jedoch in solcher Weise nur wenig Tyrosin erhalten, und in einigen Fällen fehlte dasselbe ganz.

Da in einer mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzten Tyrosinlösung nur nach und nach eine Fällung ent-

steht¹⁾ so liegt auf der Hand, dass in die durch das genannte Reagens in den Extracten hervorgebrachten Niederschläge mehr oder weniger Tyrosin eingehen wird, je nachdem man dieselben nach kürzerer oder längerer Zeit aufs Filter bringt. Wenn man die aus den Cotyledonen und den Axenorganen der Keimlinge dargestellten wässrigen Extracte mit salpetersaurem Quecksilberoxyd in schwachem Ueberschuss versetzt, dann sofort filtrirt und zum Filtrat noch etwas von dem genannten Reagens zusetzt, so scheidet sich nach und nach ein ziemlich dichter Niederschlag aus, welcher bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff eine nicht unbeträchtliche Tyrosinmenge liefert.

Endlich haben wir Tyrosin auch bei der im folgenden Abschnitt zu beschreibenden Abscheidung von Leucin aus den Keimlingen als Nebenprodukt erhalten. Aus allen diesen Beobachtungen darf wohl geschlossen werden, dass Tyrosin ein constanter Bestandtheil der Kürbiskeimlinge ist.

Nach dem von Hlasiwetz und Habermann²⁾ angegebenen Verfahren gereinigt, bildete das aus den Keimlingen abgeschiedene Tyrosin feine, glänzende, weisse Nadeln, welche sowohl im Aussehen (auch unter dem Mikroskop) wie im Verhalten mit dem aus Eiweissstoffen oder aus Horn dargestellten Tyrosin vollständig übereinstimmen.³⁾

Als eine Lösung unseres Präparats in kochendem Wasser mit Kupferoxydhydrat gesättigt und dann der Ruhe überlassen wurde, schieden sich aus derselben kleine dunkelblaue Prismen aus, welche im Aussehen (auch unter dem Mikroskop) mit Tyrosinkupfer vollkommen übereinstimmten. Eine Kupferbestimmung in diesem Salz gab folgende Resultate:

¹⁾ Wenigstens dann, wenn die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds sauer ist.

²⁾ Dies. Journ. [2] 7, 397.

³⁾ Da ein im Ratanhin-Extract aufgefundener Körper, das Ratanhin (welches wahrscheinlich Methyl-Tyrosin ist) die Hoffmann'sche und die Piria'sche Tyrosin-Reaction giebt, so ist es vielleicht nicht überflüssig, auf eine Verschiedenheit hinzuweisen, welche dasselbe von dem von uns aus Kürbiskeimlingen dargestellten Präparat und vom

444 Schulze: Zur Kenntniss der stickstoffhaltigen

0,1715 Grm. Substanz, zuerst über Schwefelsäure, dann im Luftbade getrocknet¹⁾, gaben beim Glühen (unter Zuleiten von Sauerstoff) 0,0325 Grm. CuO.

Berechnet	Gefunden.
für $C_9H_{10}NO_3$, Cu.	
Cu 14,95 %	15,13 %

Leucin.

Der von J. Barbieri und mir für Leucin erklärte Bestandtheil der Kürbiskeimlinge hatte sich, wie in der früheren Abhandlung erwähnt worden ist, aus der vom Tyrosin abfiltrirten Mutterlauge beim weiteren Verdunsten derselben abgeschieden; nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Weingeist zeigte er Aussehen und Eigenschaften des nicht ganz reinen Leucins. Er wurde nur in sehr geringer Menge erhalten, und seine Abscheidung aus dem betreffenden Extract gelang nur mit Mühe.

Bei den späteren Versuchen schlugen wir zur Gewinnung dieses Körpers einen ganz anderen Weg ein. Bei der Untersuchung der Lupinenkeimlinge hatten wir gefunden, dass die in denselben vorhandenen Amidosäuren vorzugsweise in den Axenorganen enthalten sind und sich am leichtesten aus den weingeistigen Extracten gewinnen lassen; diese Erfahrungen suchten wir für die Untersuchung der Kürbiskeimlinge zu verwerthen. Die nach Entfernung der Cotyledonen übrig bleibenden Theile dieser Keimlinge wurden getrocknet, zerrieben und sodann in der Wärme mit Weingeist von 91—92 Vol. Proc. extrahirt. Nachdem aus den Extracten der Weingeist abdestillirt worden war, nahmen

Tyrosin anderer Herkunft zeigt. Wenn man Ratanhin mit etwas mässig starker Salpetersäure erwärmt, so erhält man eine rosenrothe Flüssigkeit, welche später violett und blau wird; diese charakteristische Reaction soll sehr empfindlich sein (nach Kreitmayer, man vergl. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. S. 1967). Das aus Kürbiskeimlingen abgeschiedene Tyrosin gab, ebenso wie das aus Eiweissstoffen gewonnene, bei gleicher Behandlung nur eine gelbe Flüssigkeit.

¹⁾ Beim Trocknen im Luftbade verlor das Salz nichts an Gewicht. Die von uns für das Salz gefundene Zusammensetzung entspricht den von Hofmeister, sowie von Erlenmeyer und Lipp gemachten Angaben.

wir den Rückstand mit Wasser auf und versetzten die Flüssigkeit mit Bleiessig in schwachem Ueberschuss. Den so erzeugten Niederschlag entfernten wir durch Filtration, befreiten das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei und dunsteten es sodann im Wasserbade bis zum dünnen Syrup ein. Auf letzterem bildete sich beim Erkalten eine Haut, beim Stehen schied sich aus der stark braunen Flüssigkeit nach und nach eine dem unbewaffneten Auge ganz amorph erscheinende Substanz in nicht unbeträchtlicher Menge aus. Mit Hilfe eines Zeugfilters liess sie sich von der Mutterlauge trennen. Nachdem sie zuerst mit verdünntem, dann mit stärkerem Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier stark abgepresst und getrocknet worden war, bildete sie eine gelblich oder bräunlich gefärbte, zerreibbare Masse. Sie wurde nun zerrieben und in der Wärme mit starkem Weingeist unter Zusatz von etwas concentrirter Ammoniakflüssigkeit behandelt. Der grösste Theil ging in Lösung, zurück blieb etwas Tyrosin. Die Lösung wurde in einem Becherglas über Schwefelsäure gestellt. Schön während des Erkaltes schied sich eine im Aussehen dem nicht ganz reinen Leucin gleichende weisse Substanz aus, deren Menge sich beim Verdunsten des Ammoniaks noch vermehrte. Nach nochmaligem Umkrystallisiren zuerst aus ammoniakhaltigem, dann aus mit Wasser verdünntem Weingeist¹⁾ bildete sie glänzende Blättchen, welche im Aussehen und im Verhalten mit reinem Leucin übereinstimmten. Beim Erhitzen im Proberöhrchen verflüchtigte sie sich vollständig zu einem weissen wolligen Sublimat. Als die heisse wässrige Lösung mit Kupferoxyd gesättigt wurde, schied sich schon in der Wärme eine schuppig krystallinische, dem Leucin-Kupfer gleichende Verbindung aus; die gleiche Ausscheidung erfolgte aus jener Lösung auf Zusatz von Kupferacetat-Solution. Durch diese Reaction unterscheidet sich das Leucin von der in den Lupinenkeimlingen von uns aufgefundenen Amidovaleriansäure²⁾, welche im Uebrigen dem Leucin sehr

¹⁾ Eine geringe Tyrosin-Menge, durch welche das Leucin anfangs noch verunreinigt war, blieb dabei zurück.

²⁾ Man vergl. dies. Journ. [2] 27, 353.

ähnlich ist. Einen weiteren Beweis dafür, dass Leucin vorlag, lieferten die nach Kjeldahl's Methode¹⁾ in zwei verschiedenen Krystallisationen ausgeführten Stickstoffbestimmungen:

1) 0,2455 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,026289 Grm. N (= 6,80 Ccm. Barytwasser).²⁾

2) 0,2070 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,021843 Grm. N (= 5,65 Ccm. Barytwasser).

Berechnet	Gefunden.	
für $C_6H_{11}NO_2$.	1.	2.
N 10,69 %	10,71 %	10,55 %

Die beim Umkrystallisiren des Leucins übrig gebliebene Mutterlauge wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dabei trat der Geruch des Benzaldehyds auf (freilich nicht ganz rein); beim Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit einige Krystallblättchen aus, welche beim Erhitzen im Röhrchen u. s. w. das Verhalten der Benzoësäure zeigten. Die Menge derselben war jedoch nicht gross genug, um sie in reinen Zustand überführen und mit Sicherheit identificiren zu können.

Dieses Ergebniss macht es wahrscheinlich, dass dem aus den Kürbiskeimlingen gewonnenen Rohleucin eine ganz geringe Menge von Phenylamidopropionsäure beigemischt war. Diese in den Lupinenkeimlingen von uns aufgefundenene Substanz liefert bekanntlich bei der Oxydation Benzaldehyd und Benzoësäure.

Nach dem Umkrystallisiren war das aus den Keimlingen abgeschiedene Leucin frei von Phenylamidopropionsäure, wie u. a. auch aus seinem Verhalten im Proberöhrchen geschlossen werden kann. Während sich Leucin bekanntlich beim Erhitzen im Röhrchen ohne zu schmelzen verflüchtigt, schmilzt die Phenylamidopropionsäure bei gleicher Behandlung unter Bildung charakteristischer Zersetzungsprodukte.

¹⁾ Dass diese Methode für die Analyse von Amidosäuren sehr brauchbar ist, ergibt sich aus den von E. Bosshard (Zeitschr. für analyt. Chem. 24, 299) gemachten Versuchen.

²⁾ Titre des Barytwassers: 1 Ccm. = 0,003866 Grm. N.

während ein geringer Theil unzersetzt sublimirt¹⁾; es ist daher leicht, beide Körper durch ihr Verhalten im Röhrchen zu unterscheiden und in einem Leucinpräparat eine Beimengung von Phenylamidopropionsäure zu erkennen.

Vernin.

Aus den Flüssigkeiten, welche bei Verarbeitung der in den wässrigen Cotyledonen-Extracten durch salpetersaures Quecksilberoxyd hervorgebrachten Niederschläge in der oben (beim Asparagin) beschriebenen Weise erhalten wurden, schied sich neben Asparagin ein amorpher Körper aus, welcher nach dem Wiederauflösen in wenig heissem Wasser krystallinisch wurde. Von den beigemengten Asparaginkrystallen liess er sich durch Abschleimmen und darauf folgendes Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennen. Seine Quantität war nicht ganz unbeträchtlich. Die Cotyledonen anderer etwas älterer Keimlinge lieferten ihn nur in höchst geringer Menge, auch war in letzterem Falle ziemlich viel Tyrosin beigemengt, welches die Isolirung der vorhin erwähnten Substanz erschwerte.

Nach der Reinigung krystallisirte dieser Körper aus Wasser in sehr dünnen seideglänzenden Prismen, welche sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösten. Die wässrige Lösung, welche neutral reagirte, wurde nicht gefällt durch Bleizucker und Kupferacetat, dagegen durch Pikrinsäure, durch Phosphorwolframsäure (unter Zusatz von Salzsäure) und durch Silbernitrat. Die weitere Untersuchung zeigte, dass dieser Körper in seinen Eigenschaften vollkommen mit einer stickstoffreichen Substanz übereinstimmt, welche wir zuerst in jungen Wicken- und Rothkleepflanzen aufgefunden haben²⁾, und welcher wir den Namen Vernin beilegen wollen. Eine ausführliche Publication über diesen Körper soll demnächst erfolgen; wir begnügen uns an dieser

¹⁾ Nur bei sehr langsamem Erhitzen sublimirt ein grösserer Theil der Phenylamidopropionsäure unzersetzt.

²⁾ Eine vorläufige Mittheilung über diesen Körper ist in der Zeitschrift für physiologische Chemie 9, 444 gemacht worden.

448 Schulze: Zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Stelle auf sein Vorhandensein in den Cotyledonen der Kürbiskeimlinge aufmerksam gemacht zu haben.

Xanthinkörper.

Die bei Verarbeitung der Quecksilberniederschläge erhaltenen Flüssigkeiten enthielten neben Glutamin, Asparagin, Tyrosin und Vernin stets Xanthinkörper.¹⁾ Wir fällten dieselben aus den Mutterlaugen, welche nach dem Auskrystallisiren der vorher genannten Körper übrig blieben, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung aus. Die so erhaltenen Niederschläge lösten wir in heisser verdünnter Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,1; in dieser Lösung schieden sich beim Erkalten feine Krystalle aus, welche mit grosser Wahrscheinlichkeit als Hypoxanthin- und Guanin-Silbernitrat anzusprechen waren. Wir krystallisirten dieselben aus verdünnter Salpetersäure um und zersetzten sie sodann unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt und dann eingedunstet. Während des Verdunstens schied sich eine das Verhalten des Guanins zeigende, bräunlich gefärbte Substanz aus. Sie löste sich nicht in Ammoniakflüssigkeit, dagegen in warmer, verdünnter Salzsäure; aus der stark concentrirten Lösung schied sich das salzsaure Salz in feinen Krystallnadeln aus. Die Lösung derselben gab mit Pikrinsäure die von Capranica²⁾ beschriebene Guaninreaction.

Die vom Guanin abfiltrirte ammoniakalische Lösung gab mit Silbernitrat (unter Ammoniakzusatz) eine starke flockig-gallertartige Fällung, welche abfiltrirt, angewaschen und unter Zusatz von etwas Essigsäure durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand zur Entfernung von essigsauerm Ammoniak mit Weingeist behandelt. Es blieb eine schwach gelblich gefärbte Substanz zurück, welche

¹⁾ Es sei uns gestattet, unter dieser Bezeichnung Hypoxanthin, Xanthin, Guanin und verwandte Körper zusammenzufassen.

²⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chem. 4, 283.

sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löste; aus dieser Lösung schied sie sich in mikroskopischen Nadeln aus. Ihre wässrige Lösung gab mit ammoniakalischer Silberlösung eine gallertartige durchscheinende Fällung; sie wurde auch durch Kupferacetat (beim Kochen) gefällt.¹⁾ Aus der Auflösung der Substanz in kochender concentrirter Salzsäure schied sich beim Erkalten das salzsaure Salz in kleinen glänzenden Blättchen aus; die wässrige Lösung desselben verlor beim Eindunsten Salzsäure. Als eine Lösung der Substanz in Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdunstet wurde, blieb ein farbloser Rückstand, welcher durch Natronlauge nur ganz schwach gelb gefärbt wurde.

Die im Vorigen beschriebene Substanz zeigte also im Wesentlichen das Verhalten des Hypoxanthins; doch stimmte der Silbergehalt ihrer Silbernitratverbindung nicht genau mit demjenigen des Hypoxanthin-Silbernitrats überein. Zur Darstellung jener Verbindung wurde der Niederschlag, welcher in der vom Guanin abfiltrirten Flüssigkeit (m. vgl. oben) auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung entstand, in heisser verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 gelöst, die beim Erkalten ausgeschiedene Substanz dann noch zweimal aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt.

0,384 Grm. des so erhaltenen, über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,1875 Grm. Chlorsilber = 0,1411 Grm. oder 36,7 % Ag, während die Formel des Hypoxanthinsilbernitrats 35,3 % Ag verlangt.

Es ist wohl das Wahrscheinlichste, dass hier nicht ganz reines Hypoxanthin vorlag.

Peptone.

Ueber das Vorkommen von Peptonen in den Kürbiskeimlingen haben J. Barbieri und ich einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse früher schon zur Publication gelangt sind²⁾; ich reproducire dieselben hier in aller Kürze. Wir extrahirten Kürbiskeimlinge mit Wasser, befreiten die

¹⁾ Die Farbe des so erhaltenen Niederschlages differirte von derjenigen, welche ein durch Kupferacetat in einer Hypoxanthin-Lösung hervorgebrachter Niederschlag gewöhnlich besitzt.

²⁾ Journ. f. Landwirthschaft, 29. Jahrg., S. 285.

Extracte möglichst vollständig von den Eiweisssubstanzen, säuerten sie dann mit Salzsäure oder Schwefelsäure an und versetzten sie mit Phosphorwolframsäure. Die so erhaltenen Niederschläge wurden, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, durch Barytwasser zersetzt, die von den unlöslichen Barytverbindungen abfiltrirten Flüssigkeiten mit Natronlauge und verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt. Es wurden stets Färbungen erhalten, welche auf das Vorhandensein von Peptonen deuteten; doch waren diese Färbungen nur sehr schwach. Wir verglichen sie mit denjenigen, welche in Fibrinpeptonlösungen von bekannter Concentration durch Kupfersulfat und Natronlauge hervorgebracht wurden. Aus diesen colorimetrischen Bestimmungen berechnete sich für die Trockensubstanz der Kürbiskeimlinge meist nur ein Peptongehalt von einigen Zehntel-Procent (nur ein Versuch gab ein etwas höheres Resultat). Auf Genauigkeit können die Ergebnisse dieser Bestimmungen freilich kaum Anspruch machen; doch berechtigen sie zu der Schlussfolgerung, dass die in den Kürbiskeimlingen enthaltene Peptonmenge nur sehr gering gewesen sein kann.

Ammoniaksalze.

Für den Nachweis derselben benutzten wir die Fällbarkeit des Ammoniaks durch Phosphorwolframsäure. Die durch Erhitzen im Wasserbade und darauf folgendes Versetzen mit Bleizucker- oder auch mit Gerbsäurelösung von den Eiweissstoffen befreiten Extracte wurden angesäuert und sodann mit Phosphorwolframsäure in starkem Ueberschuss versetzt, die so erhaltenen Niederschläge nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, mit säurehaltigem Wasser¹⁾ ausgewaschen und sodann mit Wasser und gebrannter Magnesia der Destillation unterworfen. Die so erhaltene Ammoniakmenge betrug für Keimlinge, welche 2—3 Wochen alt waren, 0,20—0,44 % NH_3 , bezogen auf die Keimpflanzentrockensubstanz. Die einzelnen Zahlen theilen wir weiter unten mit.

¹⁾ Der Waschlöslichkeit war etwas Salzsäure und etwas Phosphorwolframsäure zugesetzt.

Salpetersaure Salze.

Eine merkwürdige Thatsache ist das Vorkommen von salpetersauren Salzen in den Kürbiskeimlingen. Die erste dahingehende Beobachtung machten wir schon im Jahre 1881. Als wir getrocknete Kürbiskeimlinge, welche bei einer relativ hohen Temperatur¹⁾ in Flusssand gezogen worden waren, mit Weingeist von ca. 90 Vol.-Proc. in der Wärme extrahirten, und die Extracte der Ruhe überliessen, schieden sich aus diesen Extracten Krystallnadeln aus, welche sich bei näherer Untersuchung als Kaliumnitrat erwiesen. Der Gehalt der Keimpflanzentrockensubstanz an Kaliumnitrat, berechnet nach den Ergebnissen der nach Schlösing's Methode ausgeführten Salpetersäurebestimmungen, betrug für zwei verschiedene Vegetationen von Keimlingen 5—6 %/. Diesen Zahlen kommt deshalb kein grosser Werth zu, weil der Sand, in welchem die Keimpflanzen erwachsen, vor der Verwendung nicht untersucht wurde und eine Verunreinigung desselben durch Nitrate, wenn auch sehr unwahrscheinlich, doch nicht ganz unmöglich ist. Auch wurden jene Keimlinge während ihres Wachsthums mit Wasser aus der Züricher Wasserleitung begossen, welches zwar sehr arm an Nitraten, aber doch sicherlich nicht ganz frei von solchen ist.

Auch Kürbiskeimlinge, welche später in ausgewaschenem Flusssand bei Zimmertemperatur gezogen und während ihres Wachsthums nur mit destillirtem Wasser begossen worden waren, enthielten Nitrate. Die nach Schlösing's Methode ausgeführten Bestimmungen gaben für zwei Vegetationen solcher Keimlinge die folgenden, auf Kaliumnitrat berechneten Resultate.²⁾

¹⁾ In einem Raume, dessen ziemlich constante Temperatur nicht unter 25° sank.

²⁾ Analytische Belege. Kürbiskeimlinge A: 12,977 Grm. Trockensubst. wurden zuerst in der Kälte, dann in der Wärme mit 85 proc. Weingeist extrahirt. Der Extrakt wurde unter Zusatz von etwas Kalkmilch eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung unter Zusatz von etwas Bleiessig auf 110 Ccm. gebracht, dann filtrirt. 50 Ccm. des Filtrats gaben beim Kochen mit Eisen-

	Gehalt der Keimpflanzen- trockensubst. an Kaliumnitrat:
Keimlinge A, ca. 3 Wochen alt	0,614 %
„ B, „ 2 „ „	1,564 „

In den lufttrocknen Axenorganen einer dritten Vegetation (C) wurden nach der gleichen Methode 0,344 % Kaliumnitrat gefunden.

In einigen anderen in gleicher Weise gezogenen Vegetationen solcher Keimlinge waren aber nur Spuren von Nitraten nachzuweisen.

Wir haben schliesslich noch Kürbiskeimlinge untersucht, welche in zuvor ausgeglühtem und sodann mit Wasser sorgfältig ausgewaschenem Sand gezogen und während des Wachstums nur mit destillirtem Wasser begossen worden waren. Sie erhielten nach dem Ergebniss einer nach Schlösing's Methode ausgeführten Bestimmung in der Trockensubstanz 0,436 % Salpetersäure = 0,70 % Kaliumnitrat.

Bei Erörterung der Frage nach dem Ursprunge der in den Keimlingen aufgefundenen Nitate ist zunächst zu bemerken, dass die ungekeimten Kürbissamen nachweisbare Mengen solcher Salze nicht enthielten. Dass die Nitate aus dem Sande stammten, in welchem die Keimlinge erwachsen waren, ist nicht anzunehmen; sollten in demselben ursprünglich solche Salze in geringer Menge sich vorgefunden haben, so müssten sie doch zweifellos durch das Aus-

chlorür und Salzsäure nach Schlösing's Methode 10,0 Ccm. NO bei 17° und 725 Mm. Barometerstand = 0,02127 Grm. N₂O₅.

Kürbiskeimlinge B: 7,0958 Grm. Trockensubst. wurden mit 90proc. Weingeist in der Wärme extrahirt, der Extract wie oben behandelt, dann ganz für die Bestimmung verwendet. Erhalten 27,8 Ccm. NO bei 18,5° und 730 Mm. Barometerstand = 0,0592897 Grm. N₂O₅.

Axenorgane der Kürbiskeimlinge C: 10 Grm. Trockensubstanz wurden mit 90proc. Alkohol in der Wärme extrahirt, Extract wie oben behandelt, ganz zur Bestimmung verwendet. Erhalten 8,6 Ccm. NO bei 15,5° und 723 Mm. Barometerstand = 0,018369 Grm. N₂O₅.

Kürbiskeimlinge D: 9,980 Grm. Trockensubstanz, mit Weingeist extrahirt, Extract wie oben behandelt. Erhalten 15,4 Ccm. NO redncirt auf 0° und 760 Mm. Bar. = 0,08722 Grm. N₂O₅.

waschen entfernt worden sein.¹⁾ Das Wasser, mit welchem die Keimlinge begossen wurden, war, wie früher schon erwähnt worden ist, destillirtes Wasser. Es ist also nicht ersichtlich, wie die Nitrate von aussen in die Keimlinge hineingekommen sein könnten; man muss daher wohl annehmen, dass sie sich in den letzteren gebildet haben.

Bekanntlich haben Berthelot und André²⁾ vor Kurzem auf Grund ausgedehnter Untersuchungen den höheren Pflanzen die Fähigkeit zugesprochen, in ihrem Organismus Nitrate zu bilden, nachdem solches für niedrigere Organismen früher schon durch Schlösing und Müntz nachgewiesen worden war.

Auffallend sind die grossen Schwankungen, welche im Nitratgehalt der von uns untersuchten Kürbiskeimlinge sich zeigten. Welche Umstände von Einfluss darauf waren, lässt sich aus unseren Untersuchungen nicht ableiten.

Den im Vorigen über den Stoffgehalt der Kürbiskeimlinge gemachten Mittheilungen füge ich noch einige Angaben über die Quantität an, in welcher einige der organischen Bestandtheile sich vorfinden.

Auf den Gehalt der Keimlinge an Tyrosin und an Leucin können wir nur aus der Ausbeute schliessen, welche bei Darstellung der genannten Amidosäuren sich ergab. J. Barbieri und ich erhielten pro 100 Thle. der Keimpflanzentrockensubstanz 0,2—0,25 Gr. Tyrosin. Die Ausbeute an Leucin war keine grössere; bei Verarbeitung der Axen-

¹⁾ Den für die späteren Versuche verwendeten Flusssand untersuchten wir vor der Verwendung auf Nitrate. Wir extrahirten eine Portion mit destillirtem Wasser, verdampften den Extract bis fast zur Trockne, setzten dann concentrirte Schwefelsäure und etwas Brucin hinzu. Es entstand eine röthliche Färbung; demnach können minimale Nitratmengen vorhanden gewesen sein. Dieselben sind aber zweifellos durch das nachfolgende Auswaschen des Sandes entfernt worden.

²⁾ Chemisches Centralbl. 1864, S. 939, nach Compt. rend. 99, 683—688.

organe erhielten wir aus 1 Kgr. Trockensubstanz kaum 2 Gr. Leucin. Da ein Theil des letzteren ohne Zweifel in der dickflüssigen Mutterlauge zurückblieb, so ist anzunehmen, dass in Wirklichkeit eine jene Zahl übersteigende Quantität vorhanden war.

Die Glutamin- und Asparaginmenge, welche in den Keimlingen in maximo vorhanden gewesen sein kann, lässt sich aus der beim Kochen mit Salzsäure in den Extracten sich bildenden Ammoniakquantität berechnen; letztere ergibt sich, wenn man von der Ammoniakmenge, welche nach dem Kochen mit Salzsäure im Ganzen vorgefunden wird, das ursprünglich schon vorhandene Ammoniak subtrahirt. Die Bestimmung der letzteren bietet wegen der leichten Zersetzbarkeit des Glutamins einige Schwierigkeiten dar. Auf Grund der von E. Bosshard¹⁾ ausgeführten Versuche erschien es uns als das zweckmässigste, das Ammoniak durch Phosphorwolframsäure auszufällen und aus dem Niederschlag durch Destillation mit Wasser und gebrannter Magnesia zu gewinnen. Das Glutamin wird durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt, geht also ins Filtrat über.

Ueber die Details der Versuchsausführung ist Folgendes zu bemerken: Die frischen Keimlinge wurden durch Waschen mit Wasser vom anhängenden Sand befreit und sodann sorgfältig mit Fliesspapier abgetrocknet. Eine abgewogene Durchschnittsprobe dieser Keimlinge verwendeten wir zur Bestimmung des Trockengehalts²⁾, eine andere zur Darstellung eines wässrigen Extracts. Die letztere Probe wurde unter Zusatz von Sand zerrieben, der Brei auf ein Zeugfilter gebracht, mit Wasser gewaschen, abgepresst, die ablaufende trübe Flüssigkeit bis zum Coaguliren der Eiweissstoffe erhitzt, dann filtrirt; das Filtrat versetzten wir mit Bleizuckerlösung unter Vermeidung eines Ueberschusses (in einem Falle zuvor mit etwas Gerbsäure), füllten die Flüssigkeit mit dem

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 22, 329.

²⁾ Da die frischen Keimlinge sehr wasserreich sind (ihr Trockengehalt schwankte von 5—8%) und durch Verdunstung fortwährend Wasser abgeben, so ist eine ganz genaue Bestimmung des Trockengehaltes kaum ausführbar.

Niederschlag auf ein bestimmtes Volumen auf und filtrirten. In einem Theile des Filtrats bestimmten wir das Ammoniak unter Befolgung der von E. Bosshard gegebenen Vorschriften¹⁾; einen anderen Theil kochten wir 2¹/₂ Stunden lang mit Salzsäure und bestimmten sodann den Ammoniakgehalt durch Destillation mit Magnesia; das ausgetriebene Ammoniak wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen; letztere mit Barytwasser zurücktitrirt. Wir fanden so folgende Ammoniakmengen (angegeben in Procenten der Keimpflanzentrockensubstanz²⁾):

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Analytische Belege. A. 12—13tägige Keimlinge: Extract aus 148,35 Grm. frischen Keimlingen (mit 11,364 Grm. Trockensubstanz) wurde auf 100 Ccm. gebracht.

1) Bestimmung des vor dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen Ammoniaks: 100 Ccm. des obigen Extractes gaben:

- a. 0,0038978 Grm. N in Ammoniakform (= 1,0 Ccm. Barytlauge α).
 b. 0,003703 " " " " (= 0,95 " " α).

2) Bestimmung des nach dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen Ammoniaks: 150 Ccm. des obigen Extractes wurden mit 10 Ccm. concentrirter Salzsäure 2¹/₂ Stunden lang gekocht, dann annähernd mit Natronlauge neutralisirt und auf 200 Ccm. gebracht. Je 100 Ccm. davon gaben:

- a. 0,010134 Grm. N in Ammoniakform (= 2,6 Ccm. Barytlauge α).
 b. 0,0099395 " " " " (= 2,55 " " α).

B. 18—19tägige Keimlinge: Extract aus 108,8 Grm. frischen Keimlingen mit 4,872 Grm. Trockensubst. auf 350 Ccm. gebracht.

1) Bestimmung des vor dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen Ammoniaks: 100 Ccm. des Extractes gaben 0,005086 Grm. N in Ammoniakform (= 1,3 Ccm. Barytlauge β).

2) Bestimmung des nach dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen Ammoniaks: 150 Ccm. des obigen Extractes wurden mit Salzsäure gekocht, dann auf 200 Ccm. gebracht. Je 100 Ccm. davon gaben:

- a. 0,009389 Grm. N in Ammoniakform (= 2,4 Ccm. Barytlauge β).
 b. 0,009389 " " " " (= 2,4 " " α).

C. 20—21tägige Keimlinge: Extract aus 340 Grm. frischen Keimlingen (mit 21,68 Grm. Trockensubst.) auf 620 Ccm. gebracht.

1) Bestimmung des vor dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen Ammoniaks: 100 Ccm. des Extractes gaben 0,0077956 Grm. N in Ammoniakform (= 2,0 Ccm. Barytlauge α).

2) Bestimmung des nach dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen

	a. Vor	b. Nach	c. Differenz
d. Kochen mit Salzsäure.			
Kürbiskeimlinge 12—13 Tage alt	0,204 %	0,714 %	0,510 % NH ₃
„ 18—19 „ „	0,443 „	1,091 „	0,648 „ „
„ 20—21 „ „	0,271 „	1,012 „	0,741 „ „

Unter der Voraussetzung, dass die in der dritten Columnne aufgeführten Ammoniakmengen ausschliesslich durch Zersetzung von Glutamin entstanden sind, würde sich für die untersuchten Keimlinge folgender Glutamingehalt berechnen:

Kürbiskeimlinge 12—13 Tage alt	4,38 %	Glutamin (= 0,840 % N)
„ 18—19 „ „	5,56 „	„ (= 1,068 „ „)
„ 20—21 „ „	6,34 „	„ (= 1,216 „ „)

Dass die der vorstehenden Rechnung zu Grunde liegende Voraussetzung keine ganz richtige ist, geht schon daraus hervor, dass die Kürbiskeimlinge nach unseren Untersuchungen auch ein wenig Asparagin enthalten. Der durch diesen Umstand bedingte Fehler ist jedoch nur ein geringfügiger (der in der beschriebenen Weise berechnete Glutamingehalt schliesst das Asparagin mit ein). Ob aber in den für die Bestimmung verwendeten Extracten neben Glutamin und Asparagin nicht noch andere, durch Salzsäure unter Ammoniakbildung zersetzbare Substanzen vorhanden waren, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden¹⁾.

Ammoniaks: 200 Ccm. des obigen Extractes wurden mit Salzsäure gekocht, dann auf 250 Ccm. gebracht. Je 100 Ccm. davon gaben:

a. 0,023192 Grm. N in Ammoniakform (= 5,95 Ccm. Barytlauge α).
b. 0,023387 „ „ „ „ (= 6,0 „ „ „ α).
Titre der Barytlauge α : 1 Ccm. = 0,0038978 Grm. N.
„ „ „ „ β : 1 „ = 0,003912 „ „

¹⁾ In Betreff dieser Frage sind wir also durch die neueren Untersuchungen nicht weiter gekommen; schon in der früheren Abhandlung mussten wir es als fraglich bezeichnen, ob in den Kürbiskeimlingen neben Glutamin und Asparagin nicht noch andere, durch Salzsäure zersetzbare Stickstoffverbindungen vorhanden sind. Die Glutaminmenge, welche aus den Keimlingen zur Abscheidung gebracht werden kann, bleibt ohne Zweifel hinter dem in der obigen Weise berechneten Glutamingehalt weit zurück; genaue Zahlen für die Glutaminausbeute können wir zur Zeit nicht geben, weil weder Trockengehaltsbestimmungen der für die Glutamindarstellung verwendeten Keimlinge, noch

Die Stickstoffmenge, welche nach möglichst vollständiger Entfernung der Eiweissstoffe in den Extracten sich noch vorfand, betrug bei 15-tägigen Keimlingen nach einer früher ausgeführten Bestimmung¹⁾ 3,19⁰/₀, bei 20—21-täg. Keimlingen 3,48⁰/₀, bezogen auf die Keimpflanzentrockensubstanz. Auf Glutamin und Asparagin fällt nur etwa der dritte Theil dieser Stickstoffmenge; ungefähr 2⁰/₀ N müssen in Form anderer Verbindungen vorhanden gewesen sein. Nun sind ja in den Extracten zahlreiche andere stickstoffhaltige Körper von uns nachgewiesen worden, nämlich Amidosäuren, Xanthinkörper, Ammoniaksalze, Nitrate etc.; da aber keiner dieser Bestandtheile in sehr grosser Menge vorhanden war, so ist es immerhin fraglich, ob durch dieselben jene Stickstoffmenge vollständig gedeckt wird, oder ob nicht vielleicht die Extracte neben jenen Körpern noch andere, bisher nicht aufgefundene stickstoffhaltige Stoffe enthielten.

Rückblick auf die Resultate.

In den etiolirten Kürbiskeimlingen finden sich nach unseren Untersuchungen Glutamin, Asparagin, Leucin, Tyrosin, Vernin, Xanthinkörper, Ammoniaksalze und Nitrate vor. Die meisten dieser Stoffe sind vermuthlich sowohl in den Cotyledonen wie in den Axenorganen der Keimlinge enthalten; für einige derselben haben wir jedoch bis jetzt nur das Vorkommen am einen oder anderen

Bestimmungen des Mengenverhältnisses zwischen Cotyledonen und Axenorganen gemacht worden sind. Uebrigens haben Zahlenangaben für die Glutaminausbeute auch deshalb wenig Werth, weil anzunehmen ist, dass ein Körper, welcher durch Beimengungen bisweilen ganz am Auskrystallisiren gehindert wird (wie es für das Glutamin von uns beobachtet wurde), stets nur partiell aus den Extracten auskrystallisirt.

¹⁾ Das Ergebniss dieser Bestimmung ist in der früheren Abhandlung (S. 409) schon mitgetheilt worden. Damals haben wir den Extract durch Behandlung mit Bleioxydhydrat (nach der Methode von F. Hofmeister) von dem beim Erhitzen etwa noch in Lösung gebliebenen Rest der Eiweisskörper zu befreien gesucht, bei Ausföhrung der späteren Bestimmung dagegen durch Kochen mit einer Lösung von essigsäurem Eisenoxyd.

Ort nachweisen können. So z. B. fanden wir Asparagin und Vernin nur in den Cotyledonen; Glutamin haben wir bis jetzt nur aus den Axenorganen erhalten; doch ist es sehr wohl möglich, dass dieser Körper auch in den Cotyledonen vorhanden war, aber durch Beimengungen an der Ausscheidung aus den Extracten gehindert wurde. Tyrosin und Xanthinkörper wurden sowohl in den Cotyledonen wie in den Axenorganen nachgewiesen. Was die Ammoniaksalze und die Nitrate betrifft, so haben wir über den Ort ihres Vorkommens keine Untersuchungen angestellt.

Es scheint, dass der Gehalt der Kürbiskeimlinge an den oben genannten Produkten gewissen Schwankungen unterliegt. Einige Vegetationen jener Keimlinge enthielten so viel Asparagin, dass man annehmen muss, es sei in denselben das Glutamin durch Asparagin ersetzt gewesen. In einigen Fällen fanden wir in den Cotyledonen eine nicht ganz unbedeutende Menge von Vernin, in anderen nur äusserst wenig davon vor.

Von den oben aufgeführten Substanzen können vier mit grosser Wahrscheinlichkeit für Produkte des mit dem Keimungsvorgang verbundenen Zerfalls von Eiweissmolekülen erklärt werden, nämlich das Glutamin, das Asparagin, das Leucin und das Tyrosin; denn die beiden letzteren Körper und die den ersteren entsprechenden Amidosäuren werden ja bei der Spaltung der Eiweisskörper ausserhalb des Organismus stets erhalten. Die Xanthinkörper können auf Grund der von A. Kossel¹⁾ ausgeführten Untersuchungen für Zersetzungsprodukte der Nucleine angesehen werden. Ueber den Ursprung der in den Keimlingen vorgefundenen Ammoniaksalze und Nitrate lässt sich zur Zeit etwas Bestimmtes nicht aussagen.

Es ist von Interesse, die Kürbiskeimlinge in Bezug auf ihren Gehalt an Produkten der regressiven Stoffmetamorphose mit den von uns gleichfalls möglichst eingehend untersuchten etiolirten Keimlingen der gelben Lupine²⁾ zu

¹⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chem. 5, 267 u. 6, 422.

²⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 27, 837—862.

vergleichen. In letzteren finden sich als Bestandtheile, welche mit grosser Wahrscheinlichkeit als Produkte der Eiweisszersetzung zu erklären sind, Asparagin, Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure¹⁾ vor; Leucin und Tyrosin sind wahrscheinlich in geringer Menge gleichfalls vorhanden, aber bis jetzt nicht mit aller Sicherheit nachgewiesen. Die Anwesenheit von Xanthinkörpern ist constatirt, Ammoniaksalze scheinen bisweilen nur in äusserst geringer, bisweilen in etwas grösserer Quantität vorhanden zu sein.

Zwischen den Kürbis- und den Lupinenkeimlingen zeigt sich also mit Bezug auf den Gehalt an Körpern, welche man als Produkte des Eiweisszerfalls betrachten darf, eine bemerkenswerthe Differenz. Allerdings ist es sehr wohl möglich, dass Amidovaleriansäure und Phenylamidopropionsäure, welche aus den Keimlingen der gelben Lupine, nicht aus denen des Kürbis abgeschieden werden konnten, auch in den letzteren in geringer Menge sich vorfinden²⁾; dass

¹⁾ Das Asparagin kann sogar mit völliger Bestimmtheit als Eiweisszersetzungsprodukt betrachtet werden; denn es findet sich in so grosser Menge in den Lupinenkeimlingen vor, dass die neben Eiweissstoffen in den ungekeimten Lupinensamen noch vorhandenen Stickstoffverbindungen das Material zu seiner Bildung nicht geliefert haben können. — Es sei hier erwähnt, dass wir auch bei einer späteren Untersuchung von Lupinenkeimlingen in denselben neben Asparagin und Phenylamidopropionsäure wieder Amidovaleriansäure vorfanden. Die letztere wurde durch Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl's Methode identificirt (ausgeführt von E. Bosshard), welche folgende Resultate gaben:

	Berechnet für $C_8H_{11}NO_3$.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
N	11,96%	11,89%	11,65%	11,72%

Für diese Bestimmungen wurden zwei Präparate verwendet; es ist möglich, dass das eine derselben nicht ganz frei von Leucin war.

²⁾ Es liegt auf der Hand, dass Bestandtheile, welche nur in sehr geringer Menge vorkommen, aus den Extracten oft nicht zur Abscheidung gebracht werden können. Für das Vorhandensein einer geringen Menge von Phenylamidopropionsäure in den Kürbiskeimlingen spricht ja fibrigens die früher (auf S. 446) von uns mitgetheilte Beobachtung.

andererseits auch die Lupinenkeimlinge eine sehr geringe Quantität von Glutamin enthalten — dass demnach in qualitativer Hinsicht im Gehalt der genannten Keimlinge an Eiweisszersetzungsprodukten eine Verschiedenheit eigentlich nicht obwaltet. Dagegen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in Bezug auf die Quantität der einzelnen Produkte grosse Unterschiede zwischen den genannten Keimlingen vorhanden sind.

Eine Erklärung einer solchen Erscheinung hat der Verf. schon früher zu geben versucht.¹⁾ Es ist nicht unwahrscheinlich, dass wir bei der Untersuchung der Keimpflanzen die Eiweisszersetzungsprodukte nicht mehr in demjenigen Mengenverhältniss vorfinden, in welchem sie beim Zerfall der Eiweissmoleküle ursprünglich entstanden sind. Denn in den wachsenden Keimpflanzen geht nicht nur Eiweisszerfall, sondern auch Regenerirung von Eiweissstoffen auf Kosten der Zerfallsprodukte vor. Es ist nun möglich, dass für letzteren Zweck die einzelnen Spaltungsprodukte nicht stets in gleichem Maasse verbraucht werden; ist dies der Fall, so werden wir in den Keimlingen in grösserer Menge nur diejenigen Produkte vorfinden, welche langsam wieder zum Verbrauch gelangen.

Hält man eine solche Erklärung²⁾ nicht für zulässig, so würde man annehmen müssen, dass die Quantität, in welcher beim Zerfall eines Eiweissstoffes die einzelnen Amidosäuren sich bilden, überhaupt keine constante ist, sondern je nach den Umständen wechselt; den beim Studium der Zersetzung der Eiweisskörper bis jetzt gemachten Beobachtungen können aber wohl kaum Stützen für die letztere Annahme entnommen werden.³⁾

Zürich, agric.-chem. Laborat. d. Polytechn., im Juli 1885.

¹⁾ Landwirthschaftl. Jahrb., herausgeg. v. H. Thiel, 9, 716 ff

²⁾ In Betreff der einzelnen Thatsachen und Erwägungen, welche dieser Erklärungsweise als Stützen dienen können, sei auf die oben citirte Abhandlung verwiesen.

³⁾ Auch würde eine solche Annahme im Widerspruch mit der vielfach geäusserten Anschauung stehen, dass Amidosäurenreste präformirt im Eiweissmolekül sich vorfinden.

Beiträge zur Kenntniss der Knallsäure;

von

Louis Scholvien.

Vor einigen Jahren veröffentlichte E. Carstanjen in Gemeinschaft mit A. Ehrenberg¹⁾ eine Arbeit über Knallquecksilber, welche in der Absicht unternommen war, festzustellen, ob das darin angenommene Cyan mit einer Kohlenstoff- oder Stickstoffaffinität an das Kohlenstoffatom des Methans gebunden sei. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Carstanjen betheiligte ich mich an der Fortsetzung dieser Untersuchung, wobei besonders das Studium der Einwirkung verdünnter Säuren auf Knallnatrium in Aussicht genommen war. Leider setzte bereits beim Beginn unserer Versuche der Tod den Forschungen des Herrn Prof. Carstanjen ein Ziel, und mir fiel die Aufgabe zu, die Arbeit allein weiter zu führen. Ich wählte speciell die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Knallnatriumlösung zum Gegenstand eines genaueren Studiums. Ist auch mittlerweile die Frage, welche der Arbeit zu Grunde lag, durch A. Ehrenberg²⁾ und E. Divers³⁾ in dem Sinne beantwortet worden, dass Cyan in den Fulminaten überhaupt nicht vorhanden ist, so glaube ich doch, dass die Resultate meiner Versuche einiges Interesse bieten, um so mehr, als es gerade in diesem Theile der organischen Chemie noch sehr vieler Arbeit bedarf, um einigermaßen Licht zu schaffen.

Knallnatrium und Schwefelsäure.

Während verdünnte Säuren auf die Fulminate der Schwermetalle in der Kälte nur äusserst schwierig einwirken, in der Wärme jedoch oder bei Anwendung concentrirter Säuren Hydroxylamin bilden, wird durch die Einwirkung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 25, 232.

²⁾ Das. [2] 30, 38 ff.

³⁾ Journ. chem. soc. 1884, I, 13—19.

verdünnter Säuren auf lösliche Knallsäuresalze direct die freie Knallsäure abgetrennt. Dieselbe spaltet sich jedoch sehr schnell in zwei Säuren gleicher empirischer Zusammensetzung, von denen die eine, so lange nichts Näheres über ihre Constitution bekannt ist: Isocyanursäure, die andere: Isocyanilsäure genannt werden soll.

Zur Darstellung der Knallnatriumlösung wurde nach der Methode von Carstanjen und Ehrenberg¹⁾ gearbeitet: Eintragen von Natriumamalgam in Knallquecksilber. Das Verfahren, welches zur Entfernung aller Spuren Quecksilber aus der Lösung geraume Zeit in Anspruch nimmt, lässt sich abkürzen, wenn man die Umsetzung des Knallquecksilbers mittelst Natriumamalgam zuerst in einem Kolben bis zum Verschwinden des Knallquecksilbers vornimmt und darauf die meist gelb oder braun gefärbte noch quecksilberhaltige Flüssigkeit in einem starkwandigen Cylinder mit vierprocentigem Natriumamalgam, dem man noch das doppelte Gewicht Quecksilber zugesetzt hat, kräftig schüttelt. Es lässt sich so in sehr kurzer Zeit $\frac{1}{2}$ Kg. Knallquecksilber verarbeiten, und man erhält stets eine klare, farblose, quecksilberfreie Flüssigkeit ohne ammoniakalischen Geruch.

Lässt man die noch nicht völlig quecksilberfreie Flüssigkeit einige Zeit stehen, so scheiden sich, anscheinend bei bestimmter Concentration, oft kleine, glänzende, heftig explodirende Kryställchen ab, wahrscheinlich aus Knallquecksilbernatrium bestehend. Die erhaltene Menge war für eine eingehendere Untersuchung zu gering.

Zur Verarbeitung gelangte das Knackquecksilber in Portionen von circa 200 Gramm. Es wurde mit ungefähr 800 Ccm. Wasser übergossen und mit Natriumamalgam behandelt, bis durch Schwefelammonium kein Quecksilber mehr nachzuweisen war. Die Lösung wurde auf 1000 Ccm. verdünnt. Je 250 Ccm. dieser Flüssigkeit wurden nun zu 500 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1:5) allmählich und unter Abkühlung zugesetzt. Die Mischung färbt sich gelb oder rosenroth und riecht, besonders wenn nicht gut gekühlt

¹⁾ Dies. Journ. [2] 25, 232.

wird, stark nach Blausäure. Bei roth gefärbter Flüssigkeit verschwindet die Färbung nach kurzer Zeit und geht in gelb über. Das Gemisch wurde nun sofort mit Aether ausgeschüttelt und der Aether von der wässrigen Flüssigkeit möglichst schnell getrennt. In der Aetherlösung macht sich nach kurzer Zeit eine Temperaturerhöhung bemerkbar, welche oft so stark wird, dass der Aether ins Sieden geräth. Da nach dem Abdunsten ein fester Rückstand blieb, so wurde versucht, den Körper durch Abdestilliren des Aethers zu gewinnen. Bei diesem Versuch geschah es wiederholt, dass, nachdem zwei Drittel des Aethers abdestillirt waren, ein in der Retorte fest gewordener Rand sich unter Bildung einer grossen Menge rother Dämpfe fast explosionsartig zersetzte, trotzdem die Temperatur 40° kaum erreicht haben konnte. Der Versuch, den Aether durch Abblasen zu entfernen, musste bald unterlassen werden, da hierbei eine flüchtige Verbindung auftrat, die zwar nur einen schwach stechenden Geruch besass, aber die Augen und die Schleimhäute der Nase aufs Unerträglichste angriff. Es gelang auf keine Weise, dieses flüchtigen Körpers habhaft zu werden. Die Vermuthung, dass derselbe Cyansäure sei, bestätigte sich nicht; wenigstens wurde durch Auffangen des abdestillirten Aethers über Ammoniak und nachheriges Eindampfen kein Harnstoff erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Geruch, den auch Ehrenberg bei der Einwirkung trockener Salzsäure auf trockenes Knallquecksilber wahrnahm, der freien Knallsäure zukommt.

Die Aetherlösung wurde nun in einen Kolben gegeben, durch dessen dreifach durchbohrten Stopfen ein Thermometer eingesetzt und ein leicht verschiebbares Rohr bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit geführt. Die dritte Oeffnung wurde mittelst Gummischlauchs mit dem oberen Theil eines Liebig'schen Kühlers verbunden, welcher durch eine luftdicht schliessende Vorlage mit einer Saugpumpe in Verbindung stand. Auf diese Weise wird sowohl ein Theil des Aethers wiedergewonnen, als auch die Verbreitung der flüchtigen und, wie es scheint, auch giftigen Verbindung in die Luft verhindert.

Im Anfang kann man die ätherische Lösung durch Einstellen in heisses Wasser im Sieden erhalten, muss jedoch das Ansetzen eines festen Randes verhindern. Ist ungefähr ein Drittel des Aethers verdampft, so erhält man die Temperatur auf ca. 30°, bis das Volumen noch den dritten Theil der ursprünglichen Flüssigkeit beträgt. Nun entfernt man das warme Wasser. Die Aetherlösung kühlt sich sehr schnell ab, und es scheidet sich in reichlicher Menge ein krystallinisches Produkt aus. Oft schießt dasselbe in prachtvollen, grossen Krystallnadeln an. Man unterbricht alsdann das Durchsaugen von Luft, bringt die Krystallmasse auf ein Filter, lässt gut ablaufen und wäscht einige Male mit Aether nach, wobei allerdings ein kleiner Verlust entsteht. Auf die weitere Verarbeitung der Mutterlaugen, welche das zweite Spaltungsprodukt der Knallsäure, die Isocyanilsäure enthalten, soll weiter unten zurückgekommen werden. Der abdestillirte Aether roch schwach nach Blausäure, welche durch ihre bekannten Reactionen nachgewiesen wurde.

Isocyanursäure, $C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$.¹⁾

Die zwischen Fliesspapier abgepresste Substanz stellt einen weissen oder etwas gelblichen, in schönen Nadeln krystallisirten, geruchlosen Körper dar, welcher Lackmus röthet und kohlen-saure Salze zersetzt, somit eine Säure ist. Dieselbe ist ziemlich unbeständig; schon nach kurzer Zeit färben sich die Krystalle gelb und riechen schwach nach Blausäure. Eine grössere Portion, welche circa zwölf Wochen gestanden hatte, zeigte sich sowohl im Aussehen als auch im chemischen Verhalten völlig verändert; ich werde später auf das entstandene Umsetzungsprodukt zurückkommen. Das frisch dargestellte Produkt löst sich leicht in Alkohol, Benzol, etwas schwerer in kaltem Wasser und Aether. In lauwar-mem Wasser löst es sich leicht zu einer strohgelben Flüssig-

¹⁾ Eine Verwechslung der „Isocyanursäure“ mit der „Fulminursäure“ ist wohl ausgeschlossen, da die für letztere früher gebrauchte Bezeichnung „Isocyanursäure“ gegenwärtig aus der Literatur verschwunden ist.

keit, aus der es beim Erkalten in prachtvollen, glasglänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen färbt sich die wässrige Lösung dunkler und zersetzt sich schliesslich unter Gasentwicklung. Längere Zeit im Rohr auf 130° erhitzt, liefert die Lösung lediglich Kohlensäure und Ammoniak; Harnstoff oder Guanidin waren nicht nachzuweisen.

Die wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen prachtvoll zinnberrothen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen orange gelben, mit essigsäurem Blei einen schön citronengelben, mit schwefelsäurem Kupfer einen dunkelgrünen Niederschlag. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure und verbrennt mit ruhiger Flamme. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 81° . Da die Analysen der frisch dargestellten lufttrockenen Säure zu keinen übereinstimmenden Resultaten führten, so wurde die Substanz, nachdem sie längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, aus absolut wasserfreiem Aether, in dem sie sich schwer löste, umkrystallisirt. Die so gewonnene Säure stellte ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar, welches über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht verlor. Der Körper, welcher frisch bereitet bei 81° schmolz, war jetzt bei 105° noch nicht geschmolzen, explodirte jedoch bei 106° , und zwar so heftig dass von der geringen Menge das Oelbad und Thermometer zertrümmert wurden. Die Vermuthung, dass beim Umkrystallisiren aus trockenem Aether die Säure ihr Krystallwasser verloren habe, bestätigte sich. Ueber Schwefelsäure erfolgte die Entwässerung sehr langsam und unvollständig. Erst nach Verlauf von vier Monaten hatten 1,1275 Gr. der Säure 0,29 Gr. Wasser, also 25,7% verloren.

Die wasserfreie Säure bildet ein weisses, sowohl beim Erhitzen auf Platinblech, als auch bei starkem Reiben im Porzellanmöser explodirendes, im Uebrigen aber beständiges Pulver, das sich leicht in Alkohol, schwer in Aether löst.

Die Analysen der aus Aether umkrystallisirten wasserfreien Säure führten zu der einfachen Formel: HCNO.

Analysen:

0,2202 Grm. Substanz gaben 0,2252 Grm. CO_2 und 0,0546 Grm. H_2O , entsprechend 27,88 % C und 2,77 % H.

0,3671 Grm. Substanz gaben 0,3710 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O , entsprechend 27,6 % C und 2,64 % H.

0,1572 Grm. Substanz lieferten 43,4 Ccm. N bei 766 Mm. Bar. und 15°, entsprechend 32,6 % N.

	Berechnet	Gefunden.	
	für HCNO.	I.	II.
C	27,90 %	27,88	27,60
H	2,32 „	2,77	2,64
N	32,56 „	32,60	—

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten und nur zwischen Fliesspapier abgepressten Säure ergab folgende Zahlen:

0,4078 Grm. Substanz gaben 0,2852 Grm. CO_2 und 0,1952 Grm. H_2O , entsprechend 19,07 % C und 5,3 % H.

Für $\text{HCNO} + \text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 19,6 % C und 4,9 % H, so dass also der wasserhaltigen Säure die einfachste Formel $\text{HCNO} + \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Ein eingehendes Studium ihrer Salze lehrt indess, dass die Molecularzusammensetzung der Säure der Formel $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Verhalten der Isocyanursäure gegen Salzsäure.

Da Knallquecksilber, mit Salzsäure behandelt, Hydroxylamin liefert, so lag der Versuch nahe, auch das Verhalten der vorliegenden Säure gegen Salzsäure zu prüfen. Sie wurde deshalb mit concentrirter Salzsäure eingedampft. Die zurückbleibende Masse löste sich vollständig in kochendem absolutem Alkohol und krystallisirte beim Erkalten in der Form des salzsauren Hydroxylamins wieder aus. Der Schmelzpunkt von 151°, das charakteristische Verhalten gegen ammoniakalische Kupferlösung, sowie der schwarze Niederschlag, welcher entstand, wenn man die Lösung mit Quecksilberchlorid und Natronlauge versetzte, bewiesen zur Genüge, dass wirklich salzsaures Hydroxylamin vorlag.

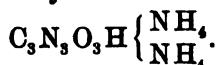
Verhalten gegen Kalilauge.

Beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Kalilauge tritt sehr bald der Geruch nach Ammoniak auf. Das sich entwickelnde Gas wurde in Salzsäure aufgefangen, die so erhaltene Flüssigkeit eingedampft, und die zurückbleibende

Salzmasse aus absolutem Alkohol einigemal umkrystallisirt. Das Salz bestand lediglich aus Chlorammonium.

0,4127 Grm. des daraus dargestellten Platinchloriddoppelsalzes lieferten 0,1801 Grm. Platin, entsprechend 43,6% Chlorammoniumplatinchlorid verlangt 44,1%.

Secundäres isocyanursäures Ammonium,



Die Darstellung des Ammoniumsalzes durch Neutralisieren der Säure und Eindampfen gelang nicht, da sich die Flüssigkeit beim Erwärmen stets dunkler färbte und sich dabei zersetzte. Auch ein Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure wollte nicht gelingen. Es wurde daher die Säure in absolutem Alkohol gelöst und 12procentiges alkoholisches Ammoniak zugefügt. Sofort entstand ein reichlicher citronengelber Niederschlag, der, abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, ein hellgelbes amorphes Pulver darstellt. Dasselbe Salz entsteht auch, wenn man trockenes Ammoniakgas in die im Anfang erwähnte Aetherlösung (erhalten durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Knallnatriumlösung) einleitet.

Die Analyse des aus alkoholischer Säurelösung gefällten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers führte zu folgenden Resultaten:

0,2254 Grm. Substanz gaben 0,1908 Grm. CO_2 und 0,1156 Grm. H_2O , entspr. 23,1% C und 5,7% H.

0,8854 Grm. Subst. gaben 0,3228 Grm. CO_2 und 0,1976 Grm. H_2O entspr. 22,83% C und 5,70% H.

0,1086 Grm. Subst. gaben 39,8 Ccm. N bei 16° und 757 Mm. Bar., entspr. 42,3% N.

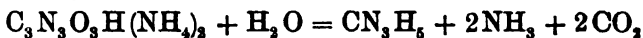
0,2098 Grm. Subst. gaben 77,0 Ccm. N bei 16° und 752 Mm. Bar., entspr. 42,3% N.

	Berechnet	Gefunden.	
	für $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}(\text{NH}_4)_2$.	I.	II.
C	22,7 %	23,1	22,83
H	5,5 „	5,7	5,70
N ¹⁾	42,8 „	42,3	42,30

¹⁾ Die geringe Differenz der für Kohlenstoff und Stickstoff gefundenen Zahlen mit den für die Formel berechneten ist darauf zurück-

Auf dem Platinblech verbrennt das isocyanursäure Ammonium mit ruhiger Flamme, ohne zu schmelzen. Mit Schwermetallen giebt die wässrige Lösung, ebenso wie die freie Säure, unlösliche Niederschläge.

In Wasser löst sich das Salz zu einer strohgelben Flüssigkeit, welche sich aber sehr schnell, auch in der Kälte, dunkler färbt und Ammoniak entwickelt. Wird die Lösung erhitzt, so tritt unter Entwicklung grosser Mengen von Ammoniak und von Kohlensäure Zersetzung ein. Dieselbe scheint je nach der Concentration der Lösung verschieden zu verlaufen. Einmal konnte durch Eindampfen der zersetzten Lösung, schwaches Ansäuern mit Salzsäure und Versetzen mit Goldchloridlösung Guanidin nachgewiesen werden, indem nach kurzer Zeit die prachtvollen, charakteristischen Nadeln von Guanidin-Goldchlorid sich bildeten. Die Zersetzung erfolgt in diesem Falle jedenfalls im Sinne der Gleichung:



Harnstoff, der sich nach der Formel:



hätte bilden können, wurde in keinem Falle nachgewiesen.

Primäres isocyanursäures Ammonium, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_2\text{NH}_4$.

Lässt man die kalt bereitete, wässrige Lösung des secundären Salzes stehen, so beginnt nach einiger Zeit unter Dunkelfärbung und Ammoniakabgabe eine Ausscheidung kleiner, glänzender, harter Krystalle, welche sich fest an die Gefässwandung anlegen. Schneller erfolgt die Krystallisation beim Reiben mit einem Glasstab. Bei ungestörter Krystallisation sind die Kryställchen wohl ausgebildet und ist die Krystallform eine Combination von Mikro- und Makrodoma mit basischem Pinakoid.

zuführen, dass das Salz beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure langsam Ammoniak abgiebt. Analysen von Salzen, welche längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatten, zeigten noch grössere Zahlenunterschiede.

Durch Auswaschen mit Wasser kann der darin unlösliche Körper leicht rein erhalten werden. Durch Kochen mit Wasser erleidet das Salz dieselbe Zersetzung wie das secundäre; es löst sich unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure zu einer gelben, nicht wieder krystallisirenden Flüssigkeit. Getrocknet stellt es ein weisses oder etwas gelbliches Pulver dar, das auf dem Platinblech ruhig und ohne zu schmelzen verbrennt.

Analysen:

0,2822 Grm. Subst. gaben 0,2578 Grm. CO_2 und 0,1152 Grm. H_2O , entspr. 24,9 % C und 4,54 % H.

0,258 Grm. Subst. gaben 84,4 Ccm. N bei 15° und 762 Mm. Bar., entspr. 0,0991 Grm. N oder 38,4 %.

Berechn. für obige Formel.	Gefunden.
C 24,66 %	24,90
H 4,11 „	4,54
N 38,36 „	38,40

Isocyanursaures Methylamin $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$

Das Methylaminsalz, das gleichfalls nicht durch Sättigen der Säure mit wässrigem Methylamin erhalten werden kann, wurde analog dem Ammoniumsalz gewonnen. Die alkoholischen Lösungen müssen indess etwas concentrirter genommen werden. Nach einiger Zeit fällt das Salz in schön gelben, kleinen Nadeln aus. Im Aussehen und in seinem sonstigen Verhalten ähnelt es ganz dem Amoniumsalz, unterscheidet sich jedoch dadurch von letzterem, dass beim Stehen der wässrigen Lösng keine Ausscheidung eines Monomethylaminsalzes erfolgt.

0,1690 Grm. Subst. lieferten 52,6 Ccm. N bei 13° und 759 Mm. Bar., entspr. 0,06208 Grm. N oder 36,73 %.

Berechnet für $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H} \cdot (\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3)_2$ an N = 36,65 %.

Isocyanursaures Kalium, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{K}_3$.

Das Salz kann ebenfalls nur auf dieselbe Weise wie das Ammoniumsalz dargestellt werden, d. h. durch Mischen einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Kalilauge.

Getrocknet ist es schön gelb, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Merkwürdigerweise wird in diesem Falle nicht (wie bei der Bildung des Ammoniumsalses) ein secundäres, sondern ein tertiäres Salz erhalten.

0,3760 Grm. Subst. gaben	0,3442 Grm. KCl,	entsprech.	48,00 %	K.
0,4030 " " "	0,3700 " " "	"	48,10 "	"
0,2328 " " "	0,2118 " " "	"	47,70 "	"

Berechnet für $C_3N_3O_3K_3$ an K 48,1 %.

Die Kaliumbestimmungen wurden durch Eindampfen des Salzes mit Königswasser ausgeführt.

Isocyanursäures Blei, $C_3N_3O_3HPb + H_2O$.

Dasselbe wird durch Fällen der wässrigen Säurelösung mit einer Lösung von essigsäurem Blei erhalten. Der ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag stellt ein schön citronengelbes, beim Erhitzen schwach verpuffendes Pulver dar, gänzlich unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in kochendem Wasser. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz sein Krystallwasser nicht. Durch Erwärmen auf circa 70° tritt Zersetzung ein, wobei es sich braun färbt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,509 Grm. Subst. gaben	0,4348 Grm. $PbSO_4$,	entspr.	58,3 %	Pb.
0,4388 " " "	0,3752 " " "	"	58,3 "	"
0,3018 " " "	0,2593 " " "	"	58,8 "	"
1,5824 " " "	0,5820 " CO_2 und	0,1290 Grm. H_2O .		
		entsprech.	10,05 %	C und 0,908 %
0,1484 " " "	14,7 Ccm. N bei 10°	und 753 Mm. Bar.,		
		entsprech.	11,7 %	N.
0,4058 " " "	41,8 Ccm. N bei 11°	und 738 Mm. Bar.,		
		entsprech.	11,89 %	N.

	Berechnet	Gefunden.	
	für obige Formel.	I.	II.
Pb	58,70 %	58,30	58,80
C	10,20 "	10,05	—
H	0,85 "	0,908	—
N	11,90 "	11,70	11,89

Isocyanursäures Silber, $C_3N_3O_3H.Ag_2 + H_2O$.

Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich sofort ein prachtvoll zinnoberrother, gallertartiger Niederschlag ab, welcher, gut ausgewaschen und getrocknet, ein zinnoberrothes oder ziegelrothes Pulver darstellt. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es ziemlich heftig, ebenso beim Reiben im Mörser. Eine grössere Portion, zum Glück noch theilweise feucht, explodirte beim Zerreiben, eine andere, kleinere Portion beim Versuch, sie im Luftbade zu entwässern, und zwar bei ungefähr 86° . In kaltem Wasser ist das Salz so gut wie unlöslich, in kochendem sehr schwer löslich. Aus heisser Lösung krystallisirt es beim Erkalten wieder aus und zwar in mikroskopisch kleinen, sechsseitigen Tafeln, deren Seiten so stark gekrümmt sind, dass der Krystall die Form einer Scheibe besitzt. In Ammoniak oder Salpetersäure ist das Salz leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren, resp. Alkalien wieder gefällt. Mit Salzsäure eingedampft, liefert das isocyanursäure Silber ebenso, wie die freie Säure, salzsaures Hydroxylamin. Wird das bei der Darstellung des Salzes erhaltene Filtrat vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man abermals einen, diesmal orangegelben Niederschlag, jedenfalls weil die freigewordene Salpetersäure einen Theil des in Säuren löslichen Silbersalzes gelöst hatte. Merkwürdigerweise zersetzt sich dieser Niederschlag sehr schnell unter Schwarzfärbung, und gelang es nie, ihn unzersetzt trocken zu erhalten.

Wird zur Darstellung des Silbersalzes eine alkoholische Säurelösung und eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber genommen, so liefert das Filtrat mit alkoholischem Ammoniak ebenfalls wieder den orangegelben Niederschlag, der sich in diesem Falle nicht zersetzt, auch beim Kochen mit Wasser ziemlich beständig ist. Die Silberbestimmung dieses Salzes ergab $50,5\%$ Silber, wonach man den Niederschlag wohl als Gemisch eines secundären und eines primären Salzes ansehen kann. Da die Analysen der verschiedenen Silbersalze sehr oft eine geringere Menge Silber

ergaben, als für secundäres Salz verlangt wird, so ist wohl anzunehmen, dass bei der Darstellung geringe Mengen eines primären oder sauren Salzes mit entstehen und sich dem secundären Salz beimischen.

Die Silberbestimmungen in den auf verschiedene Weise dargestellten Salzen ergaben folgende Zahlen:

Silbersalz aus wässriger Säurelösung:

1. {	0,5188 Grm. Subst. gaben	0,3914 Grm. Ag Cl,	entspr. 56,78 % Ag.
	0,3786 " " "	0,2862 " " "	56,8 " "
2. {	0,6600 " " "	0,5119 " " "	59,2 " "
	0,4042 " " "	0,3212 " " "	59,7 " "
3.	0,5572 " " "	0,4512 " " "	60,9 " "

Silbersalz aus alkoholischer Säurelösung und alkoholischer Silberlösung:

4.1) {	0,4084 Grm. Subst. gaben	0,3314 Grm. Ag Cl,	entspr. 61,1 % Ag.
	0,3204 " " "	0,2594 " " "	61,0 " "

Silbersalz aus der Mutterlauge von 4. und alkoholischem Ammoniak:

0,3848 Grm. Subst. gaben	0,2602 Grm. Ag Cl,	entspr. 50,8 % Ag.
0,5379 " " "	0,3610 " " "	50,5 " "

Berechnet für $C_2N_2O_3HAg_2$ = 62,9 % Ag.

" " $C_2N_2O_3H.Ag_2 + H_2O$ = 60,0 " "

" " $C_2N_2O_3H_1Ag$ = 45,7 " "

Einwirkung von Jodäthyl auf isocyanursaures Silber.

Die Resultate dieser Untersuchung sind wenig befriedigend, da die bei der Einwirkung von Jodäthyl auf isocyanursaures Silber entstehenden Produkte auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnten und eine Trennung und Reinigung nur unvollständig gelang. Ausserdem scheinen, wie das Auftreten von Kohlensäure beweist, tiefer gehende Zersetzungen stattzufinden. Es sollen die Resultate daher hier nur kurz angeführt werden. Die Einwirkung des Jodäthyls verläuft ziemlich stürmisch, und wurde dasselbe zur

¹⁾ Das Silbersalz zur Analyse 4. wurde nachträglich bei 75° getrocknet und ergab unter Berechnung des Wasserverlustes 63,4 und 63,0 % Silber, also Zahlen, welche dem wasserfreien Salze sehr nahe kommen.

Mässigung der Reaction mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt. Durch Auswaschen des entstandenen Jodsilbers mit Alkoholäthergemisch wurde ein braunes, stark nach einem Carbylamin riechendes Filtrat und durch Abdampfen desselben eine dunkelgefärbte, halbflüssige, harzige Masse erhalten. Dieselbe wurde mit Aether ausgewaschen und der Aether verdampft, wobei es einmal gelang, aus der nach dem Verdampfen des Aethers verbleibenden heller gefärbten Masse kleine Krystallnadeln zu erhalten, welche sich durch Absaugen auf einer Gypsplatte und Umkrystallisiren aus Alkohol weiter reinigen liessen. Der Körper stellte so kleine, schuppige, fast farblose Krystalle dar, deren Schmelzpunkt bei 55° — 56° lag. Sie verbrannten auf dem Platinblech ohne Rückstand. In Ammoniak lösten sie sich leicht, und hinterliess diese Lösung beim Verdampfen eine weisse, schön krystallisirende, bei 106° schmelzende Masse. Zu einer Analyse war die Menge zu klein, und gelang es auch bei oft wiederholten Versuchen auf keine Weise, den Körper wieder zu erhalten.

Die nach dem Auswaschen mit Aether verbleibende Masse, welche sich leicht in Alkohol löste, durch Aether aber wieder gefällt wurde, wurde durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung, sowie durch öfter wiederholtes Auflösen in Alkohol und wieder Ausfällen mit Aether zu reinigen versucht. Man erhielt so eine halbflüssige, gelbbraune Masse von eigenthümlich gewürzhaftem Geruch, welche mit Salzsäure eingedampft Hydroxylamin, mit Kalilauge erhitzt, neben Ammoniak, Aethylamin lieferte.

Da die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sich nicht allzuweit von den für einen wasserhaltigen Diäthyläther der Formel $C_3N_3O_3H \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right. + 2H_2O$ berechneten entfernen, so seien einige dieser Analysen hier angeführt:

0,4572 Grm. Substanz gaben 0,6240 Grm. CO_2 und 0,3076 Grm. H_2O , entspr. 37,2 % C und 7,48 % H.

0,3938 Grm. Substanz gaben 0,5362 Grm. CO_2 und 0,2652 Grm. H_2O , entspr. 37,1 % C und 7,48 % H.

0,2207 Grm. Substanz lieferten 89 Ccm. N bei 14° und 743 Mm. Bar., entspr. 20,3 % N.

	Berechnet	Gefunden.	
	$C_3N_3O_3H(C_2H_5)_2 + 2H_2O.$	I.	II.
C	38,00 %	37,20	37,10
H	7,24 „	7,48	7,48
N	19,00 „	20,30	—

Umsetzungsprodukt der Isocyanursäure.

Wie schon oben erwähnt, erleidet die Isocyanursäure bei längerer Aufbewahrung eine Veränderung. Eine grössere Menge der wasserhaltigen Säure, welche in einem verschlossenen Glase ein Vierteljahr gestanden hatte, gab mit salpetersaurem Silber in wässriger Lösung nicht mehr den rothen, sondern einen weissen, mit schwefelsaurem Kupfer einen dunkelgrünen, mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxyd keinen Niederschlag. Zur Reinigung wurde der Körper mit Wasser ausgewaschen und wiederholt aus siedendem Wasser, durch welches er nicht zersetzt wird, umkrystallisirt, bis er mit schwach ammoniakalischer Kupferlösung keine Fällung mehr gab, also frei von Isocyanursäure war. Der Körper stellt so ein weisses oder gelbliches, klein krystallinisches Produkt von saurer Reaction dar, mit Alkalien und einigen Metallen Salze bildend. Er ähnelt sehr der von Ehrenberg¹⁾ dargestellten Isofulminursäure, unterscheidet sich jedoch von derselben durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, sowie dadurch, dass er in der Hitze schmilzt und mit Wasser krystallisirt. Ich nenne ihn, indem ich mit Zustimmung Ehrenberg's die von diesem beschriebene Säure als α -Isofulminursäure bezeichne,

β -Isofulminursäure, $C_3N_3O_3H_3.$

Die Säure löst sich in 32 The. Wasser von 10° und 15,2 The. Alkohol (95 procentig) von 15° und krystallisirt aus Wasser bei langsamem Erkalten in kleinen, glasglänzenden Nadeln. Sie verträgt längeres Erhitzen auf 100°, verbrennt auf dem Platinblech ruhig mit weisser Flamme und krystallisirt mit Wasser. 1,4014 Grm. verloren, bei 100° getrocknet, 0,3634 Grm. an Gewicht, was einem

¹⁾ Ehrenberg, dies. Journ. [2] 30, 55.

Wassergehalt von 25,9% entspricht. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 188°, die wasserfreie unter Zersetzung bei 196°. Durch Salzsäure, selbst durch concentrirte, wird sie nicht verändert. Mit salpetersaurem Silber giebt die Säure einen weissen, mit schwefelsaurem Kupfer einen hellgrünen, schweren Niederschlag, mit essigsäurem und basisch essigsäurem Blei, ebenso mit Quecksilberchlorid keine Fällung, mit ammoniakalischer Kupferlösung, auch nach tagelangem Stehen, kein schwerlösliches Salz.

Analysen der wasserfreien Säure:

0,3270 Grm. Subst. gaben 0,3408 Grm. CO₂ und 0,0770 Grm. H₂O, entspr. 28,4% C und 2,62% H.

0,1942 Grm. Subst. gaben 55,6 Ccm. N bei 18° und 732 Mm. Bar., entspr. 32,57% N.

Berechnet für H ₃ C ₃ N ₃ O ₃ .	Gefunden.
C 27,90 %	28,40
H 2,32 „	2,62
N 32,56 „	32,57

Da, wie oben bemerkt, die Säure mit 25,9% Wasser krystallisirt, so kommen auf je 2 Moleküle 5 Moleküle Wasser

β -Isifulminursaures Ammonium, C₃N₃O₃H₂·NH₄.

Dasselbe wurde erhalten durch Eindampfen der Säure mit Ammoniak. Es bildet ein weisses, in Wasser sehr leicht lösliches und daraus in Nadeln krystallisirendes Salz. Mit salpetersaurem Silber und schwefelsaurem Kupfer giebt es dieselben Niederschläge wie die freie Säure.

0,2378 Grm. Subst. lieferten 75,4 Ccm. N bei 10° und 763 Mm. Bar., entspr. 38,12% N.

Für C₃N₃O₃H₂·NH₄ berechnen sich 38,36% N.

β -Isifulminursaures Silber, C₃N₃O₃H₂·Ag.

wurde dargestellt durch Fällen der wässrigen Säurelösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silber und verhält sich genau wie Ehrenberg's α -isifulminursaures Silber. In kaltem Wasser fast ganz unlöslich, wird es von kochendem Wasser etwas gelöst, worauf es beim Erkalten sich in kleinen Nadeln wieder ausscheidet. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach. Mit Jodäthyl reagirt es nicht.

0,3570 Grm. Subst. gaben 0,2154 Grm. AgCl oder 0,16216 Grm. Ag, entsprechend 45,42 %.

0,3960 Grm. Subst. gaben 0,2394 Grm. AgCl oder 0,1802 Grm. Ag, entsprechend 45,50 %.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	45,7 %	45,42 und 45,5

Das auf dieselbe Weise mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer erhaltene Kupfersalz ist grünlich weiss, krystallinisch, in kaltem Wasser völlig unlöslich.

β -Isoufulminursaures Barium, $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba$,

wird leicht erhalten durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit kohlenensaurem Barium. War die Lösung concentrirt, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, sehr schön ausgebildeten, rhombischen Tafeln. Die von Ehrenberg beschriebene „wetzsteinartige“ Form habe ich nicht beobachten können.

0,3714 Grm. Subst. gaben 0,2170 Grm. $BaSO_4$ oder 0,1276 Grm. Ba, entsprechend 34,36 %.

Berechnet an Ba für obige Formel sind 34,36 %.

Die weitere Verarbeitung der bei Darstellung der Isocyanursäure verbleibenden ätherischen Mutterlaugen ergab einen Körper von der empirischen Zusammensetzung HCNO, von schwach sauren Eigenschaften, der in der Bildung seines allerdings unbeständigen Silbersalzes der Liebig'schen Cyanilsäure¹⁾ ähnelt, weshalb ich ihn vorläufig Isocyanilsäure nennen werde. Festzustellen bleibt, ob beide Körper hauptsächlich in näherer Beziehung zu einander stehen.

Werden die ätherischen Mutterlaugen der freiwilligen Verdunstung überlassen, so resultirt ein Rückstand, welcher sich nur theilweise in kaltem oder lauwarmem Wasser löst. Im Verlauf der Arbeiten erwies es sich als praktisch und die Ausbeute vermehrend, wenn man den Mutterlaugen etwas Wasser zusetzte und den Aether über dem Wasser verdunsten liess. Die in Wasser leicht löslichen Körper, unter

1) Ann. Chem. Pharm. 10, 84.

denen jedenfalls Isocyanursäure vorherrscht, blieben dann gelöst und liessen sich leichter entfernen. Das Gemisch von Wasser und Mutterlaugen wurde vor der Verarbeitung stets ein bis zwei Tage stehen gelassen. Die Reindarstellung der Isocyanilsäure erfordert einige Uebung und Aufmerksamkeit.

Nachdem die wässrige Lösung von dem Ungelösten getrennt ist, wird mit kaltem Wasser einmal nachgewaschen, der Rückstand in einen Kolben gegeben und mit ungefähr dem gleichen Gewicht Wasser gelinde, höchstens auf 40° erwärmt, worauf man abgiesst und das Auslaugen mit Wasser nochmals wiederholt, indem man die Temperatur schon auf 50° erhöht. Erhitzt man gleich zum Kochen, so tritt fast stets unter Braunfärbung eine Reaction ein, und beim Erkalten findet keine Krystallisation statt. Aus der abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt gewöhnlich schon eine geringe Menge des Körpers aus. Den Rückstand kann man mit einer neuen Portion Wasser schon bis 80° erhitzen, die Lösung abgiessen und hierauf den Rest der festen Produkte mit Wasser bis zur Lösung kochen und filtriren. Nach dem Erkalten wird von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirt und einige Male unkrySTALLISIRT, bis Silberlösung keine Trübung (von isocyanursaurem Silber) mehr giebt.

Die so erhaltene reine

Isocyanilsäure, HCNO,

besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Beim langsamen Erkalten bilden sich schöne weisse, glänzende Nadeln, bei gestörter Krystallisation kleine, harte Krystalle. Getrocknet stellt der Körper ein weisses, grobkrystallinisches Pulver dar. Auf dem Platinblech verbrennt er ohne vorher zu schmelzen ruhig und ohne Rückstand. Während er in kochendem Wasser sehr leicht löslich ist, bedarf er 400 Theile Wasser von 20° zur Lösung. Von Alkohol und Aether wird er leicht aufgenommen. Gegen Lackmuspapier reagirt die Substanz schwach sauer. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt sie unverändert aus. Mit Silber-, Kupfer-, Blei- oder Quecksilbersalzen giebt die wässrige Lösung keine Fällung, wohl aber entsteht mit Silberlösung bei vorsichtigem

Zusatz von Ammoniak ein orangegelber, dem isocyanursäuren Silber ähnlicher Niederschlag, der sich jedoch sehr schnell unter Schwarzfärbung verändert. Der Versuch, den Niederschlag unzersetzt dadurch zu erhalten, dass man die Körper in alkoholischer Lösung, statt in wässriger, zusammenbrachte, ergab dasselbe ungünstige Resultat. Ein Salz auf dieselbe Weise, wie das Ammonium- oder Kaliumsalz der Isocyanursäure durch Mischen alkoholischer Lösungen darzustellen, misslang ebenfalls. Alkoholisches Ammoniak erzeugte in der alkoholischen Lösung des Körpers gar keinen, alkoholische Kalilauge einen gelben Niederschlag, der sich aber ebenfalls sehr schnell unter Braunfärbung zersetzte. Es musste daher von der Untersuchung dieser Niederschläge abgesehen werden.

Analysen der Säure:

0,3250 Grm. Subst. gaben 0,8310 Grm. CO_2 und 0,0722 Grm.,
entsprechend 27,77 % C und 2,46 % H.

0,7124 Grm. Subst. gaben 0,7228 Grm. CO_2 und 0,1704 Grm. H_2O ,
entsprech. 27,86 % C und 2,64 % H.

0,1299 Grm. Subst. gaben 37 Ccm. N bei 20,5° und 754 Mm. Bar.,
entsprech. 0,04199 Grm. N oder 32,3 %.

0,1248 Grm. Subst. gaben 36 Ccm. N bei 22° und 754 Mm. Bar.,
entsprech. 0,04045 Grm. N oder 32,4 %.

0,1286 Grm. Subst. gaben 36 Ccm. N bei 18° und 763 Mm. Bar.,
entsprech. 0,041749 Grm. N oder 32,46 %.

	Berechnet für HCNO.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	27,90 %	27,77	27,86	—
H	2,32 „	2,46	2,64	—
N	32,56 „	32,30	32,40	32,46

Einwirkung von Kalilauge auf Isocyanilsäure.

Eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung erfährt die Säure unter dem Einfluss von concentrirter Kalilauge. Beim Erhitzen mit derselben erhält man zuerst eine gelbe Lösung, welche sich bei weiterem Erhitzen plötzlich dunkler färbt und schliesslich eine prachtvoll intensiv roth-violette Farbe annimmt. Bei fortgesetztem Erhitzen tritt Ammoniakentwicklung ein. Fügt man nach dem Erkalten Alkohol zu,

so wird eine roth-violette Substanz niedergeschlagen, und zwar so vollständig, dass die darüber stehende Flüssigkeit farblos oder nur schwach röthlich erscheint. Geringe Mengen des niedergeschlagenen Körpers färben grosse Mengen Wasser prachtvoll roth. Die wässrige Lösung giebt mit den meisten Schwermetallen gefärbte Niederschläge, mit Chlorbarium eine roth-violette Fällung, dem violursauren Barium ähnlich. Um für Analysen reine Substanz zu erhalten wurde eine grössere Menge der Isocyanilsäure (10 Grm.) mit concentrirter Kalilauge erhitzt, bis sich die Lösung dunkelroth-violett färbte. Beim Erwärmen ist etwas Vorsicht nöthig, da die Reaktion so heftig werden kann, dass die Kalilauge aus dem Kölbchen herausgeschleudert wird. Nach dem Erkalten wurde mit absolutem Alkohol (circa 800 Grm.) vermischt und unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden bei Seite gestellt. Während dieser Zeit schied sich das dunkel-violette Kaliumsalz vollständig aus und setzte sich fest an die Gefässwänden an, so dass die darüber schwimmende Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Nachdem noch mit Alkohol nachgewaschen war, wurde in Wasser gelöst, mit Chlorbariumlösung gefällt, der entstandene gallertartige Niederschlag auf einem Filter gesammelt und gehörig mit warmen Wasser ausgewaschen, bis Chlor nicht mehr nachweisbar war.

Durch Schütteln des ausgewaschenen, noch feuchten Salzes mit einer zur Zersetzung ungenügenden Menge einer Lösung von schwefelsaurem Natrium konnte eine Lösung des reinen Natriumsalzes erhalten werden. Je ein Theil dieser Natriumsalzlösung wurde, zwecks Darstellung des festen Natriumsalzes, des Barium- und des Bleisalzes, mit Alkohol, mit Chlorbariumlösung und mit einer Lösung von essigsaurem Blei gefällt, die Niederschläge gewaschen und getrocknet.

Das so dargestellte Natriumsalz ist dunkel-violett, etwas hygroscopisch (weniger, als das Kaliumsalz), in Wasser mit schön rother Farbe sehr leicht löslich. Das Bariumsalz und das Bleisalz, welche in Wasser fast ganz unlöslich und hellroth-violett gefärbt sind, explodiren beim Erhitzen auf dem Platinblech sehr heftig.

Das Bleisalz wurde zur Analyse verwendet, welche folgende Zahlen ergab:

0,3054 Grm. Substanz gaben 0,2894 Grm. PbSO_4 , entsprechend 64,7 % Pb.

0,4446 Grm. Substanz gaben 0,4232 Grm. PbSO_4 , entsprechend 64,97 % Pb.

0,569 Grm. Subst. gaben 0,1830 Grm. CO_2 und 0,086 Grm. H_2O , entspr. 8,77 % C und 0,704 % H.

0,3480 Grm. Subst. gaben 0,1150 Grm. CO_2 , entspr. 9,0 % C und 0,8 % H.

0,3626 Grm. Substanz gaben 25,4 Ccm. N bei 12° und 763 Mm. Druck, entspr. 0,008025 Grm. N oder 8,34 %.

Es sind dies Zahlen, welche einem Körper der Formel $\text{C}_8\text{H}_4\text{Pb}_2\text{N}_4\text{O}_6$ nahezu entsprechen.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Pb	65,60 %	64,70	64,97
C	9,50 „	8,77	9,00
H	0,68 „	0,704	0,80
N	8,90 „	8,34	—

Unter der Annahme, dass in dem Bleisalz die beiden Atome Blei vier Atome Wasserstoff substituieren, ergibt sich für den metallfreien Körper die Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$, wonach derselbe der von Städeler¹⁾ und Strecker²⁾ beschriebenen „Uroxansäure“ isomer ist. Die Bildung eines gefärbten Kaliumsalzes, sowie die Eigenschaft, vier, durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome zu besitzen, beweist zur Genüge, dass Uroxansäure nicht vorliegt.

Näheren Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu geben, ist mir vorläufig nicht möglich; es sei nur die Vermuthung ausgesprochen, dass er in naher Beziehung zur Harnsäuregruppe steht.

„Freie Knallsäure“ aus Knallnatrium und Schwefelsäure.

Der Beweis, dass durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Knallnatriumlösung wirklich freie Knallsäure ent-

¹⁾ Städeler, Ann. Chem. Pharm. 78, 286.

²⁾ Strecker, das. 155, 177.

steht, und dass sich dieselbe in die beschriebenen beiden Körper, die Isocyanursäure und die Isocyanilsäure spaltet, wird durch folgenden Versuch erbracht. Wird die möglichst schnell bereitete Mischung von Knallnatriumlösung und Schwefelsäure sofort mit Aether behandelt, die Aetherlösung schnell abgehoben und ein Theil derselben sogleich mit einer wässrigen Silberlösung geschüttelt, so erhält man einen weissen Niederschlag. Derselbe, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet zeigt alle Eigenschaften des Knallsilbers. Er ist ebenso explosiv, löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten genau wie Knallsilber in schönen feinen Nadeln wieder aus. Eine Silberbestimmung des umkrystallisirten Salzes gab die für Knallsilber berechnete Menge (72%) an Silber.

0,3180 Grm. gaben 0,3044 Grm. AgCl oder 0,229 Grm. Ag, entsprechend 72,0 %.

Lässt man den andern Theil der Aetherlösung ungefähr 10 Minuten stehen und schüttelt dann mit Silberlösung, so erhält man nicht weisses Knallsilber, sondern das rothe Silbersalz der Isocyanursäure. Trennt man die wässrige Flüssigkeit, in welcher das rothe Silbersalz suspendirt ist vom darüber schwimmenden Aether, so giebt dieser beim Verdunsten das zweite Spaltungsprodukt, die Isocyanilsäure. Es hat sich somit die Knallsäure in der kurzen Zeit vollständig in die beiden Körper umgesetzt. Wie schon oben bemerkt, findet bei dieser Umsetzung Wärmeentwicklung statt, welche zuweilen sogar ein Sieden des Aethers veranlasst. Ich zweifle nicht daran, dass auch in der ätherischen Lösung, welche Ehrenberg durch Einwirkung trockner Salzsäure auf trocknes Knallquecksilber¹⁾ erhielt, Knallsäure zugegen ist, und dass sich dieselbe ebenso hätte nachweisen lassen. Merkwürdig ist aber immerhin, dass diese Knallsäurelösung beim Eintragen in Ammoniak andere Produkte (Isifulminursäure und Isifulminuramid) liefert, als eine gleiche, allerdings wasserhaltige, Lösung beim län-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 30, 42.

geren Stehen oder beim Einleiten von Ammoniak (Isocyanursaures Ammon, Seite 467.)

Erwähnt sei hierbei noch des Versuches einer synthetischen Darstellung der Knallsäure oder ihrer Isomeren, und zwar aus Monochloracetonitril und salpetrigsaurem Silber nach der Gleichung: $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CN} + \text{Ag NO}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CN} + \text{Ag Cl}$. Frisch bereitetes salpetrigsaures Silber wurde zuerst in kleiner Menge mit etwas Monochloracetonitril behandelt. Beim gelinden Erwärmen begann heftige Reaction unter Abscheidung von Chlorsilber. Das Produkt wurde mit Aether ausgezogen, und dieser verdunstet. Der Rückstand, von heftig zu Thränen reizendem Geruch wurde bald fest und krystallinisch, war indess zu irgend einer Untersuchung zu gering. Der Versuch wurde nun mit grösseren Mengen wiederholt, wobei das Monochloracetonitril noch mit dem gleichen Volumen Aether gemischt wurde. Trotz dieser Verdünnung wurde die Reaction so heftig, dass der Kolben platzte und sämtliches Material verloren ging. Wegen Mangels an dem nur schwer zu beschaffenden Material musste ich von weiteren Versuchen abstehen; doch werden dieselben von anderer Seite unter Zuhilfenahme der polymeren gechlorten Acetonitrile fortgesetzt.

In Nachstehendem gebe ich noch eine kurze Zusammenstellung der wesentlichsten Eigenschaften und Unterschiede der bis jetzt bekannten 16 mehr oder weniger von einander verschiedenen Körper von der einfachsten empirischen Zusammensetzung HCNO , hoffend, dass dieses Schema bei dem jetzt gehäuften Material nicht ohne Nutzen sein wird.

1) a. Gewöhnliche Cyansäure (Carbimid, Isocyanensäure),
 CO.NH .

Farblose, flüchtige Flüssigkeit.

b. Cyamelid.

Amorph, unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren.

c. Normale Cyansäure, CN.OH .

Nur in ihren Aethern bekannt.

2) Knallsäure, $C_2 N_2 O_2 H_2$.

Bildet primäre und secundäre Salze, ist im freien Zustand nicht beständig. Zersetzt sich sehr schnell in zwei Säuren von der gleichen empirischen Zusammensetzung.

3) Nitroacetonitrile¹⁾, $CH_3 \cdot NO_2 \cdot CN$.

Krystallisirt, schmilzt bei 40° , ist leicht löslich in Alkohol, bildet in Wasser ölige Tropfen.

Ein polymeres Nitroacetonitril ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in kochendem Wasser. Schmelzpunkt 216 . Reagirt sauer.

4) Cyanamidokohlensäure²⁾, $CN \cdot NH \cdot CO_2 H$.

Im freien Zustand nicht bekannt. Bildet Salze der Formel $Me_2 C_2 N_2 O_2$ (jedoch keine der Schwermetalle).

5) Fulminursäure, $C_3 N_3 O_3 H_3$.

Nur primäre Salze bekannt. Undeutlich krystallinisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich, verpufft bei 145° . Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Kohlensäure und Ammoniak. Liefert beim Kochen mit ammoniakalischer Kupferlösung, dunkelblaue in Wasser unlösliche Prismen. Das fulminursäure Silber bildet lange, dünne, seidenglänzende Nadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Fulminursäures Ammon aus Wasser gut krystallisirend. Das Bleisalz ist weiss, leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser.

6) Cyanursäuren, $C_3 N_3 O_3 H_3$.a. Cyanursäure (Tricarbimid) $C_3 N_3 O_3 H_3 + 2 H_2 O$.

Krystallisirt aus Wasser in monoklinen Säulen, aus concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratocctaëdern. Löst sich in 40 Thln. Wasser und in 300 Thln. Alkohol von 22° . Dreibasisch, bildet aber vorzugsweise primäre und secundäre Salze. Liefert beim Er-

¹⁾ Steiner, Ber. Berl. chem. Ges. 9, 782.

²⁾ Meyer, die. Journ. [2] 18, 419.

hitzen Cyansäure. Giebt beim Erwärmen mit Natronlauge feine, beim Erkalten wieder verschwindende Nadeln von $\text{Na}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$.¹⁾ Die schwach ammoniakalische Lösung giebt mit ammoniakalische Kupferlösung beim Erwärmen ein amethystfarbenes, schwerlösliches Salz.

b. α -Cyanursäure, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$.²⁾

Kleine Nadeln, krystallisirt aus Salpetersäure ohne Wasser. Sublimirt ohne zu schmelzen. Löslich in 180 Thln. Alkohol von 22°, unlöslich in Aether.

c. β -Cyanursäure.³⁾

Leichter löslich in Alkohol und Wasser, sonst wie vorige.

d. Cyanilsäure, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.⁴⁾

Krystallisirt aus Wasser in breiten Blättern, aus Salpetersäure in vierseitigen Prismen. Giebt beim Erhitzen Cyansäure. Mit Ammoniak neutralisirt, giebt sie mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag.

e. Normale Cyanursäure.

Nur in ihren Aethern bekannt.

7) α -Isofulminursäure, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$.⁵⁾

Nur primäre Salze bekannt. Undeutlich krystallinische Masse, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Schmilzt nicht. Das Silbersalz ist weiss, in kochendem Wasser sehr schwer, in kaltem fast gar nicht löslich, bildet aus heissem Wasser krystallisirt, kleine Nadeln. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt sie keine schwerlösliche Verbindung, mit Blei- und Quecksilbersalzen keine Niederschläge. Das Ammoniumsalz ist sehr leicht löslich, schwer krystallisirbar.

¹⁾ Hofmann, Ber. Berl. chem. Ges. 3, 770.

²⁾ Herzig, das. 12, 170.

³⁾ Herzig, ebendas.

⁴⁾ Liebig, Ann. Chem. Pharm. 10, 34.

⁵⁾ Ehrenberg, dies. Journ. [2] 30, 38.

8) β -Isoufulminursäure, $2\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

(Scholvien.)

Ist in 32 Thln. Wasser von 10° und 15 Thln. Alkohol von 15° löslich. Sie krystallisirt mit Wasser und verwittert an der Luft. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 188° , die wasserfreie bei 196° . Aus Salzsäure krystallisirt sie unverändert aus. Verhält sich im Uebrigen wie α -Isoufulminursäure.

9) Isocyanursäure, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

(Scholvien.)

Liefert primäre, secundäre und tertiäre, gefärbte Salze. Leicht löslich in Alkohol, Aether, lauwarmem Wasser, schwerer in kaltem Wasser. Schmilzt bei 81° , explodirt, entwässert bei 106° . Das Silbersalz ist zinnberroth, explosiv, das Bleisalz gelb, das Quecksilbersalz orangegelb. Mit Ammoniak liefert die Säure ein primäres, in Wasser unlösliches und ein secundäres, leicht lösliches Salz, mit Kalium ein tertiäres gelbes Salz. Ammoniakalische Kupferlösung giebt einen dunkelgrünen Niederschlag. Mit Salzsäure liefert die Säure Hydroxylamin. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich. Die krystallwasserhaltige Säure geht bei längerem Stehen in β -Isoufulminursäure über.

10) Isocyanilsäure (CNOH).

(Scholvien.)

Liefert unbeständige Salze. Löst sich schwer in kaltem Wasser (1:400) sehr leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Schmilzt nicht beim Erhitzen. Wird durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure nicht zersetzt. Liefert mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag, wohl aber, wie die Cyanilsäure, auf Zusatz von Ammoniak. Ammoniakalische Kupferlösung giebt keine Verbindung. Kochen mit Kalilauge wirkt unter Bildung eines dunkel-violetten, in Wasser mit rother Farbe löslichen Kalisalzes heftig ein.

Einwirkung von Schwefelharnstoff auf Knallquecksilber.

Nach Ehrenberg's¹⁾ Untersuchung liefert Rhodanammonium mit Knallquecksilber analog den Chloralkalien, allerdings viel leichter, Fulminursäure. Es blieb zu ermitteln, in welcher Weise die Einwirkung des isomeren Schwefelharnstoffes auf Knallquecksilber verlaufen würde.

Schon Carstanjen und Ehrenberg wiesen in einer früheren Abhandlung²⁾ auf diese Reaction hin.

Feuchtes Knallquecksilber wurde in kleinen Mengen in eine warme, concentrirte Lösung von Schwefelharnstoff eingetragen. Die ersten Portionen lösen sich ohne Gasentwicklung klar auf, die Temperatur steigt und bei weiterem Eintragen tritt starke Entwicklung von Kohlensäure ein. Die Reaction wird meist so heftig, dass die Flüssigkeit zum Sieden kommt und sehr oft aus dem Kolben herausschäumt. In diesem Falle wurde mit dem Eintragen neuer Portionen, von Knallquecksilber gewartet, bis sich die Flüssigkeit etwas abgekühlt hatte. Als die Einwirkung des Knallquecksilbers nachliess, wurde mit dem weiteren Eintragen aufgehört. Am Boden des Gefässes schied sich ein schweres gelbes Oel ab und die Flüssigkeit war durch rothes, zuweilen auch schwarzes, Schwefelquecksilber gefärbt. Gegen Ende der Einwirkung tritt oft, wenn die erste, stürmische Kohlensäureentwicklung vorüber war, und man die Flüssigkeit stehen liess, eine Nachreaction ein unter Auftreten eines zu Thränen reizenden Geruches. Giebt man in diesem Falle nicht sofort kaltes Wasser zu, so werden nach dem Abkühlen keine krystallinischen Produkte erhalten.

Die gewonnene, noch heisse Flüssigkeit wurde von dem Schwefelquecksilber und dem am Boden schwimmenden Oel abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich eine neue Menge des Oeles ab, zugleich aber auch ein prachtvoll in Nadeln krystallisirendes Produkt. Es sei hier gleich angeführt, dass die von diesen Produkten abgegossenen Mutterlaugen grosse

¹⁾ Dies. Journ. [2] 30, 64.

²⁾ Das. [2] 25, 232.

Mengen von Harnstoff enthielten. Aus den im Laufe der Arbeit gesammelten Mutterlaugen konnte eine ziemliche Menge Harnstoff erhalten werden, in reiner Form allerdings nur nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol. Das im Kolben zurückgebliebene Oel war in viel kochendem Wasser löslich und schied sich beim Erkalten theilweise wieder als Oel, zum grössten Theil aber in schönen Nadeln ab. Man hat es ziemlich in der Hand, mehr oder weniger dieses leicht schmelzenden und schwerer löslichen Körpers zu erhalten, indem sich beim Eintragen von viel Knallquecksilber reichliche Mengen desselben bilden. Bei einem Ueberschuss von Schwefelharnstoff entstehen nur leicht lösliche Produkte, sodass der Körper meist in Lösung bleibt. Es wurde versucht, den offenbar schwerer löslichen und unter Wasser zu einem Oel geschmolzenen Körper von dem andern, leichter löslichen zu trennen und zwar durch häufiges unvollständiges Auflösen und Auskrystallisiren. Es gelang so mit grosser Mühe zwei Körper zu erhalten, von denen der eine, in Wasser leichter lösliche, ungefähr bei $128-130^{\circ}$, der andere, in Wasser schwer lösliche bei $73-75^{\circ}$ schmolz.

Das leicht lösliche Salz sowohl, wie auch das schwerlösliche gaben in heisser, wässriger Lösung mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure unter Abscheidung von Rhodanwasserstoff einen schweren, weissen, schön krystallinischen Niederschlag. Die Vermuthung, dass dieses Salz die von Maly¹⁾ dargestellte Verbindung von Schwefelharnstoff und Quecksilberchlorid $(CSN_2H_1)_2 Hg Cl_2$ sein könne, bestätigte sich, und zwar lieferten sowohl das leicht schmelzende, als auch das schwer schmelzende rhodanwasserstoffsäure Salz dasselbe Produkt.

Die Quecksilber- und Chlorbestimmung der aus concentrirter Salzsäure und Wasser umkrystallisirten salzsauren Salze ergab folgende Zahlen:

I. Aus $75-80^{\circ}$ schmelzendem rhodanwasserstoffsäurem Salz:

0,4663 Grm. Substanz gaben 0,2188 Grm. Hg und 0,3142 Grm. AgCl oder 0,07765 Grm. Cl, entsprech. 46,9 % Hg und 16,8 % Cl.

¹⁾ Maly, Ber. Berl. chem. Ges. 9, 172, und Claus, das. 9, 226.

488 Scholvien: Zur Kenntniss der Knallsäure.

0,4520 Grm. Subst. gaben 0,2134 Grm. Hg, entspr. 47,2 %.
 1,0455 „ „ „ 0,7066 „ AgCl oder 0,1746 Grm. Cl,
 entspr. 16,7 % Cl.

II. Aus 125—130° schmelzenden rhodanwasserstoffsäurem Salz:

0,6218 Grm. Subst. gaben 0,2919 Grm. Hg und 0,4262 Grm. AgCl
 oder 0,10584 Grm. Cl, entspr. 46,94 % Hg und 16,9 % Cl.
 0,4083 Grm. Subst. gaben 0,2795 Grm. AgCl oder 0,0689 Grm. Cl,
 entspr. 16,9 %.

Berechnet		Gefunden.			
für $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{HgCl}_2$.		I.		II.	
Hg	47,20 %	46,9	47,2	46,94	—
Cl	16,78 „	16,8	16,7	16,9	16,9

Das direct aus Schwefelharnstoff und Quecksilberchlorid dargestellte und aus Salzsäure umkrystallisirte Salz unterscheidet sich in keiner Weise von dem aus dem rhodanwasserstoffsäuren Salz mit Salzsäure erhaltenen.

Das Hauptprodukt der Einwirkung von Schwefelharnstoff auf Knallquecksilber ist somit ein Gemisch verschieden zusammengesetzter Doppelverbindungen von Schwefelharnstoff und Rhodanquecksilber, die sich durch Umkrystallisiren kaum trennen lassen und wahrscheinlich analog den bekannten Quecksilberchloridverbindungen $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{HgCl}_2$ und $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4 \cdot \text{HgCl}_2$ zusammengesetzt sind. Ausserdem entstehen, wie schon angeführt, Kohlensäure, Schwefelquecksilber und Harnstoff.

Die Resultate vorstehender Untersuchungen sind, kurz zusammengefasst, folgende:

1) Aus einer Lösung von Knallnatrium wird durch verdünnte Schwefelsäure freie Knallsäure abgeschieden, deren Existenz in freiem Zustande durch Darstellung ihres Silber-salzes constatirt wurde.

2) Die Knallsäure ist unbeständig und zersetzt sich in ätherischer Lösung nach kurzer Zeit in zwei Säuren, welche mit ihr gleiche empirische Zusammensetzung haben.

3) Die eine dieser Säuren, die Isocyanursäure, liefert gefärbte Salze mit ein, zwei und drei Atomen Metall, giebt mit Salzsäure eingedampft, Hydroxylamin, mit Kalilauge

Ammoniak. Sie ist krystallwasserhaltig und geht bei längerem Stehen freiwillig in eine isomere einbasische Säure, die β -Isoufulminursäure über, welche durch Salzsäure keine Veränderung erleidet.

4) Das zweite Zersetzungsprodukt, die Isocyanilsäure liefert unbeständige Salze. Sie wird durch Salzsäure nicht verändert. Kochende Kalilauge wirkt energisch ein unter Bildung einer der Uroxansäure isomeren Säure, welche ein dunkel-violettes Kaliumsalz bildet.

5) Schwefelharnstoff liefert durch Wechselwirkung mit Knallquecksilber, Schwefelharnstoff-Rhodanquecksilber, Kohlensäure, Schwefelquecksilber und Harnstoff.

Leipzig, Universitätslaboratorium, April 1885.

Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin.

Entgegnung an C. Engler und P. Riehm

von

Carl Beyer.

In einer schon im Januar dieses Jahres in diesem Journal Bd. 31, 47 publicirten kurzen Mittheilung beschrieb ich Versuche, welche mich von der nach Pauly¹⁾ und Engler und Heine²⁾ aus Anilin und Aceton zu erhaltenden Base $C_8H_5NC(CH_3)_2$ zu Derivaten des Indols führen sollten. Statt des erwarteten Indolabkömmlings erhielt ich zu meiner Uebersaschung eine wohlcharakterisirte Chinolinbase der Formel $C_{11}H_{11}N$, deren nähere Untersuchung ich mir vorbehielt.

Ein halbes Jahr nach dieser Publication veröffentlichten Herr Prof. C. Engler und P. Riehm im Heft 13, S. 2245 der Berichte Mittheilungen über diese Base (die im Wesentlichen — abgesehen von der Beschreibung einzelner Salze —

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 222.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 642.

nur eine Wiederholung meiner Angaben enthalten) trotzdem ihnen meine Mittheilung bekannt ist, und trotzdem sie meine „wohlberechtigten Prioritätsansprüche“ selbst anerkennen. Ausserdem stellen sie eine Weiterbearbeitung des Gegenstandes in Aussicht.

Indem ich gegen ein solches in wissenschaftlichen Kreisen nicht gebräuchliches Verfahren Protest erhebe und dasselbe der Beurtheilung der Fachgenossen überlasse, verweise ich Herrn C. Engler und P. Riehm auf eine von ihnen übersehene zweite Mittheilung von mir, die im Anfang August in diesem Journal Bd. 32, 126 erschien, in welcher ich nachgewiesen habe, dass die genannte Base nur einer Beimengung des Acetons an Methylacetal $\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$ ihre Entstehung verdankt, und dass ein Condensationsprodukt des aus letzterem regenerirten Acetaldehyds mit Aceton die eigentliche Ursache der Bildung jener Base ist. In analoger Weise gelang mir, wie ich ebenfalls dort angebe, die Synthese des Cinholepidins aus Formaldehyd, Aceton und Anilin. Ganz reines Aceton lieferte mir — entgegengesetzt den Angaben von Engler und Riehm — keine Spur einer Chinolinbase. Die genannten Herren haben wahrscheinlich mit dem Kahlbaum'schen Aceton zweiter Qualität gearbeitet, welches Methylacetal beigemischt enthält. Damit ist ihre Hypothese über die Entstehung der Base widerlegt.

Bezüglich der Constitution der Base bemerke ich noch kurz, dass ich durch Oxydation derselben eine bei 240° schmelzende Lepidincarbonensäure erhielt, die sich beim Erhitzen in Chinaldin und Kohlensäure spaltet. Da diese Säure durchaus nicht identisch ist mit der von Friedländer und Göhring¹⁾ erhaltenen Lepidincarbonensäure, die ebenfalls das Methyl in der α -, das Carboxyl aber in der β -Stellung enthält, so kann in der von mir erhaltenen Säure das Carboxyl nur in der γ -Stellung sich befinden. Damit ist die Constitution meiner Base $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$, als eines α - γ Dimethylchinolins, erwiesen. — Die ausführliche Mittheilung über

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1837.

meine Arbeit wird in wenigen Wochen zur Publication gelangen.

Da sich aus meinen hier skizzirten Untersuchungen ergibt, dass die Arbeit der Herren C. Engler und P. Riehm über die Einwirkung von Aceton auf Anilin mit dem von mir begonnenen Studium der Einwirkung der Condensationsprodukte von Aldehyden mit Ketonen auf aromatische Amidkörper, durchaus in keinem Zusammenhang steht, so darf ich wohl meine Bitte, mir das betreffende Gebiet zur ungestörten Bearbeitung zu überlassen, mit mehr Erfolg wiederholen.

Leipzig, Universitätslaboratorium, October 1883.

Bemerkungen zu vorstehender „Entgegnung“.

Die vorstehend abgedruckte „Entgegnung an C. Engler und P. Riehm“ war von dem Verf., C. Beyer, an die Redaction der „Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin“ eingesandt worden, um durch diese Zeitschrift veröffentlicht zu werden.

Obwohl der vorstehende Aufsatz, wie jeder Unbefangene nach Prüfung der Sachlage zugeben wird, durchaus sachlich gehalten und, in Anbetracht des schroffen Eingriffs der Herren Engler und Riehm in die Arbeit von C. Beyer, in einem überaus ruhigen Ton abgefasst ist, hat dennoch die Publicationscommission der Berichte es für angezeigt gehalten, die Aufnahme obiger „Entgegnung“ von einer Kürzung und besonders von der „Entfernung der darin enthaltenen persönlichen Bemerkungen“ abhängig zu machen.

Um die Art kennen zu lernen, wie die Publicationscommission ihre Entscheidungen trifft, bitte ich den Leser, die „persönlichen Bemerkungen“, wenn solche in obiger „Entgegnung“ enthalten sind, darin aufzusuchen und dieselben mit solchen Bemerkungen zu vergleichen, welche in den Berichten der chemischen Gesellschaft bei früheren Gelegenheiten anstandslos aufgenommen worden sind.

Als einziges Beispiel theile ich aus der Notiz: „Zur

Geschichte der krystallisirten Base aus Methylviolett“ von H. Wichelhaus¹⁾ die folgenden Sätze mit:

„Dann erst folgt in Form einer Anmerkung: „„Hr. Wichelhaus hat vor kurzem denselben Körper erhalten.““
„Da durch die Anmerkung die Entschuldigung der Literatur-Unkenntniss ausgeschlossen ist, so kann man den Text nur als einen Versuch bezeichnen, etwas in sein Arbeitsregister zu übertragen, was bereits in einem andern steht.“

Diese beleidigende, noch dazu unbegründete²⁾ Beschuldigung darf der Verf. obiger Notiz gegen seine Fachgenossen, die Hrn. O. Fischer und G. Körner, schleudern.

Hätte Hr. C. Beyer seiner Entgegnung folgenden Satz eingefügt: „Ich kann das Verfahren der Herren Engler und Riehm nur als den zu voller Ausführung gelangten Versuch bezeichnen, etwas in ihr Arbeitsregister zu übertragen, was bereits in meinem steht“, so würde die Publicationscommission — Hr. Wichelhaus ist Mitglied derselben — ohne Zweifel den Aufsatz C. Beyer's unverändert aufgenommen haben.

Der Satz, welcher, vor fünf Jahren auf Grund eigener Erfahrung niedergeschrieben³⁾, mein Urtheil über die Publicationscommission der Berichte enthält, erweist sich heute noch als zutreffend.

Leipzig, im November 1885.

E. v. Meyer.

Neue analytische Bestimmung von Cadmium;

von

A. Carnot und M. Proromant.⁴⁾

Durch Vermischen der neutralen Lösung eines Cadmiumsalzes mit einer genügenden Menge gewöhnlichen phosphorsauren Natrons entsteht ein flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Cadmium. Fügt man der Flüssigkeit einige

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 3044.

²⁾ Vergl. das. 1884, S. 100.

³⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 22, 111.

⁴⁾ Aus Compt. rend. 101, 59.

Tropfen Ammoniak hinzu, so wird die Fällung krystallinisch, besteht, zumal nach dem Erhitzen, aus feinen, perlmutterglänzenden Tafeln (ähnlich dem Naphtalin), welche sich leicht zu Boden setzen. Im Vacuum oder bei 40° getrocknet, hat diese Verbindung die Zusammensetzung: $(\text{PO}) \begin{matrix} \text{O}_2\text{Cd} \\ \text{ONH}_4 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$.

Durch Glühen geht sie unter Verlust von Ammoniak und Wasser in pyrophosphorsaures Cadmium $\text{P}_2\text{O}_7\text{Cd}_2$ über.

Um dieses Verhalten für die Analyse nutzbar zu machen, hat man die Fällung des phosphorsauren Ammonium-Cadmiums mit sogen. Phosphorsalz bei Gegenwart eines Ueberschusses von Chlorammonium zu bewerkstelligen. Die folgende Analyse lässt die Bedingungen, welche zweckmässig einzuhalten sind, erkennen: 26 Ccm. einer im Liter 19,84 Grm. Cd enthaltenden Lösung werden nach Zusatz von 25 Ccm. kalt gesättigter Salmiaklösung zum Sieden erhitzt, sodann mit 50 Ccm. kalt gesättigter, etwa 60° warmer Phosphorsalz-Lösung vermischt und einige Augenblicke im Kochen erhalten, nachdem die anfangs flockige Fällung schnell krystallinisch geworden ist. Nach dem Erkalten filtrirt man dieselbe ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet bei 100°. Der Niederschlag, welcher sich dann so vollständig ablöst, dass man das Filter kaum zu verbrennen braucht, wird im Porcellantiegel zur Rothgluth erhitzt; bei stärkster Rothgluth schmilzt das pyrophosphorsaure Cadmium, was zu vermeiden ist. 100 Gewichtstheile desselben enthalten 56,282 Gewichtstheile Cd.

Die Resultate sind sehr genau; obiger Versuch wurde durch Bestimmung des Cadmiums in der gleichen Menge Lösung als CdS controlirt; in beiden Fällen fand man 0,496 Grm. Cd.

Die obige Methode zeichnet sich vor der gewöhnlichen dadurch aus, dass sie schneller und sicherer auszuführen ist. Um genaue Resultate damit zu erzielen, ist die Gegenwart von Chlorammonium unerlässlich, welches die Unlöslichkeit des phosphorsauren Ammon-Cadmiums vollständig gemacht. Die Anwesenheit von viel essigsaurem Alkali in der Cadmiumlösung ist nachtheilig.

Ueber Verbindungen des Bromgolds mit Phosphor-bromür, resp. -chlorür;

von

L. Lindet.¹⁾

Die Brom-Doppelverbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung den früher beschriebenen Chlorverbindungen. — Das Gold-Phosphorbromür: $\text{AnBr}_3 \cdot \text{PBr}_3$ wird durch Erhitzen von Goldbromür welches man durch vorsichtige Zersetzung des Goldbromids bei 150° erhält, mit Dreifach-Bromphosphor im geschlossenen Rohre auf 140° — 150° dargestellt. Aus der noch heiss abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt die Doppelverbindung in grossen, nahezu farblosen, schiefen Prismen. An trockner Luft ist dieselbe beständig, kann bei 100° (im Vacuum) von anhaftendem Dreifach-Bromphosphor befreit werden. Durch Feuchtigkeit erfährt sie zunächst Zersetzung in Bromwasserstoff und phosphorige Säure, welche letztere sofort Reduction unter Abscheidung von Gold herbeiführt.

Gold-Phosphorbromid: $\text{AnBr}_3 \cdot \text{PBr}_3$, durch Erhitzen, obiger Doppelverbindung mit überschüssigem Brom im Rohr auf 120° — 130° entstehend, sowie auch durch Einwirkung von Brom und Fünffach-Bromphosphor auf schwammiges Gold bei 150° darzustellen, scheidet sich aus dem überschüssigen Brom in dunkelrothen derben Krystallen ab welche, mit Brom gewaschen, im Vacuum bei 50° getrocknet werden. Wasser zerlegt dieselben sofort in Phosphorsäure, Bromwasserstoff und Goldbromid. — Dreifach-Bromphosphor übt auf diese Doppelverbindung beim Erhitzen eine stark reducirende Wirkung aus, indem sie in Gold-Phosphorbromür: $\text{AnBr}_3 \cdot \text{PBr}_3$ übergeht. Die entsprechende Chlorverbindung: $\text{AnCl}_3 \cdot \text{PCl}_3$ wird durch Dreifach-Chlorphosphor nicht verändert.

¹⁾ Auszug aus Compt. rend. 101, 164.

²⁾ Vergl. dies. Journ. (2) 30, 136.

Goldbromür-Phosphorchlorür: $\text{AnBr} \cdot \text{PCl}_3$ ist schwierig in reinem Zustande zu gewinnen, da nach seiner Darstellungsweise sich leicht die isomorphen, sehr ähnlichen Verbindungen: $\text{AnCl} \cdot \text{PCl}_3$ und $\text{AnBr} \cdot \text{PBr}_3$ beimengen, welche gleiche Löslichkeit, wie jenes besitzen. Zur Darstellung desselben erwärmt man Goldbromür mit Dreifach-Chlorphosphor, welchem wenig Phosphorbromür zugesetzt wird; um das abgeschiedene Produkt von kleinen Mengen Gold-Phosphor-Bromür zu befreien, krystallisirt man dasselbe aus Dreifach-Chlorphosphor um. Das Goldbromür-Phosphorchlorür bildet stark lichtbrechende, schiefe Prismen, ist an trockner Luft beständig, an feuchter nicht.

Nachweis und schnelle Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure in der Luft, dem Wasser etc.;

von

A. Grandval und H. Lajoux.¹⁾

Die Verf. bedienen sich zu obigem Zwecke der Wechselwirkung zwischen Phenol und Salpetersäure, wobei Pikrinsäure gebildet wird; aus der Intensität der Färbung des pikrinsauren Ammons wird auf die Menge der Salpetersäure geschlossen. Man vergleicht in einem Duboscq'schen Colorimeter die Färbung, welche auf gleich zu beschreibende Weise erhalten wird, mit der einer Lösung, welche einer bestimmten Menge Salpetersäure entspricht.

Zur Ausführung bedarf man einer Kalisalpeterlösung von bestimmtem Gehalt und einer Lösung von Phenol in Schwefelsäure (Phenolsulfonsäure). Letztere bereitet man durch Vermischen von 37 Grm. Schwefelsäurehydrat und 3 Grm. Phenol, die Salpetersolution durch Auflösen von 0,936 Grm. KNO_3 (= 0,50 Grm. HNO_3) in 1 Lit. Wasser.

¹⁾ Auszug aus Compt. rend. 101, 62.

Angenommen, dass man ein reines Nitrat in wässriger Lösung bestimmen will, so bringt man ein abgemessenes Volumen V derselben in einem Porcellanschälchen zur Trockne und fügt zu dem erkalteten Rückstand einen Ueberschuss der Phenolsulfonsäure; nach fleissigem Umschwenken bringt man dazu einige Cubikcentimeter Wasser, dann überschüssiges Ammoniak. Die entstandene, pikrisaures Ammon enthaltende Lösung, verdünnt man mit Wasser, bis sie das Volumen V einnimmt.

Man verfährt nun genau ebenso mit dem Volumen der titrirten Salpeterlösung, bringt die gefärbte Lösung wieder auf dasselbe Volumen und vergleicht beide Flüssigkeiten mittelst des Colorimeters. Die Berechnung ist sehr einfach. Zweckmässig stellt man sich eine Farbenscala mit Hilfe von Salpeterlösungen verschiedenen Gehalts her; man wählt dann die Probe heraus, welche der Färbung der Versuchsfüssigkeit am nächsten kommt.

Die Empfindlichkeit der Reaction und die Genauigkeit der Bestimmung lassen nichts zu wünschen übrig (die Versuche geben an, noch 0,0000125 Grm. NO_3H ermitteln zu können).

Um die Salpetersäure in atmosphärischer Luft zu bestimmen, lässt man 50 Lit. der letzteren durch 10 Ccm. Wasser, welches mit reiner Soda alkalisch gemacht ist, hindurchgehen. Sodann wird die Lösung eingedampft etc. Die Mengen Salpetersäure sind meist so gering, dass sie kaum bestimmt werden können, nach Gewitter vermehren sie sich ein wenig (im Cubikmeter 0,00029 Grm.).

Im Regenwasser (während eines Gewitters gesammelt) fanden sich im Liter:

0,00194 Grm. Salpetersäure (in den ersten 20 Min. gesammeltes Wasser)
0,00095 „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „

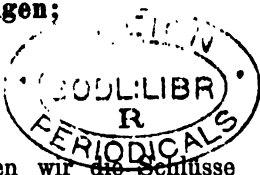
In Brunnenwässern von Reims schwankte der Gehalt pro Liter zwischen 0,0046 und 0,2015 Grm. — Zur Bestimmung werden 10 Ccm. Wasser angewandt, welches nach dem Eindampfen natürlich mit Soda versetzt wird.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-
laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff
zu Kasan.

23. Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen
chemischer Verbindungen;

von

J. Kanonnikoff.
(II. Abhandlung.)¹⁾



In vorliegender Abhandlung werden wir die Schlüsse in Betracht ziehen, zu denen uns die früher aufgeführten Thatsachen in Bezug auf die Constitution einiger untersuchter Substanzen führen.

1) Citra-, Mesa- und Itaconsäure.

Als Ausgangspunkt diente das Citraconsäureanhydrid, welches ich auf die gewöhnliche Weise aus Citronensäure bereitet hatte. Zur Untersuchung desselben sowie zur Herstellung der andern Verbindungen aus demselben wurde eine ganz reine, genau bei 213,5° siedende Quantität desselben angewendet. Die Beobachtung des Citraconanhydrids ergab:

$$P \frac{n_a - 1}{d} = 42,45 \quad \text{und} \quad P \frac{A - 1}{d} = 40,96.$$

Die aus der Formel $C_6H_4O_3$ berechneten Grössen für das Lichtbrechungsvermögen $R_n = 39,8$ und $R_A = 38,75$ zeigen, dass in dieser Substanz zwischen den Kohlenstoffatomen eine doppelte Bindung besteht, da der Unterschied zwischen den theoretischen und den experimentalen Grössen $= +2,65$ und $+2,21$ ist.

Durch Vermischen des Citraconsäureanhydrids mit der nöthigen Menge von Wasser und Krystallisation der Mischung im Exsiccator erhielt ich ganz reine Citraconsäure, für welche ich folgende Werthe beobachtete:

¹⁾ I. Abhandlung s. dies. Journ. [2] 31, 321.

$$P \frac{n_a - 1}{d} = 48,16 \quad \text{und} \quad P \frac{A - 1}{d} = 46,68.$$

Die Unterschiede von den theoretischen Werthen $R_a = 45,20$ und $44,04$ entsprechen gleichfalls einer doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen dieser Verbindung, da sie $+ 2,96$ und $+ 2,64$ betragen.

Durch Erhitzen des Citraconsäureanhydrids mit Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,07) bis zur Entwicklung von rothbraunen Dämpfen erhielt ich die isomere Mesaconsäure, welche, durch mehrfaches Krystallisiren sorgfältig gereinigt, bei 202° schmolz. Die Untersuchung derselben ergab:

$$P \frac{n_a - 1}{d} = 47,98 \quad \text{und} \quad P \frac{A - 1}{d} = 46,89.$$

Bei Vergleich dieser Werthe mit den berechneten $R_a = 45,2$ und $R_A = 44,04$ sehen wir, dass die Unterschiede $= + 2,78$ und $+ 2,85$ auf das Vorhandensein einer doppelten Bindung der Kohlenstoffatome auch in diesem Falle hinweisen, was noch durch die Untersuchung des Methyl- und des Aethyläthers dieser Säure bestätigt wird (s. w. u.).

Die obigen Säuren isomere Itaconsäure wurde in zwei Portionen verschiedener Bereitung untersucht. Unter I führe ich die Säure an, welche ich aus ganz reinem (optisch geprüftem) Citraconsäureanhydrid durch Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhalten hatte, unter II die von Kahlbaum bezogene Säure. Beide wurden sorgfältig durch mehrfache Krystallisation gereinigt und schmolzen bei 160° ; auch ergab die Untersuchung beider vollkommen übereinstimmende Resultate, im Mittel:

$$P \frac{n_a - 1}{d} = 45,76 \quad \text{und} \quad P \frac{A - 1}{d} = 44,44.$$

Die berechneten Werthe sind: $R_a = 45,20$ und $44,04$; der Unterschied zwischen diesen und den experimentellen, für $R_a = + 0,56$ und für $R_A = + 0,40$, zeigt, dass in der Itaconsäure eine doppelte Bindung nicht vorhanden ist und dass dieselbe ein gesättigter Körper (im gewöhnlichen Sinne des Wortes) ist. Die unerwarteten Resultate bedurften je-

doch der Prüfung, die ich an dem flüssigen Aethyläther dieser Säure vornahm. Ich bereitete den Itaconsäureäthyläther $C_9H_{14}O_3$ nach Swarts durch Einwirkung von Jodäthyl auf itaconsaures Silber. Zur Untersuchung nahm ich eine nach mehrfachem Fractioniren constant bei 230° siedende Portion und fand:

$$P \frac{n_a - 1}{d} = 76,55 \quad \text{und} \quad P \frac{A - 1}{d} = 73,82.$$

Die Berechnung ergibt: $R_a = 75,6$ und $R_A = 73,80$. Der Unterschied von den experimentalen Werthen: $+0,95$ und $+0,02$ zeigt, dass in dem Aethyläther, wie auch in der Itaconsäure selbst, eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome nicht vorhanden ist. Diese Thatsache unterliegt kaum einem Zweifel und wird noch durch folgende Betrachtung bestätigt. Die Bildung einer doppelten Bindung hat die Verstärkung des specifischen Lichtbrechungsvermögens zur Folge, eine Verstärkung, die bis 13—15 Einheiten der dritten Decimalziffer beträgt. Wenn wir nun das specifische Lichtbrechungsvermögen der Itaconsäure und ihres Aethers mit dem Brechungsvermögen der Mесаcon- und Citraconsäure und deren Aether vergleichen, so finden wir Folgendes:

	$\frac{n_a - 1}{d}$		$\frac{A - 1}{d}$	
Itaconsäure	0,3520	— 0,0169	0,3419	— 0,0188
Mesaconsäure	0,3691		0,3607	
Itaconsäure	0,3520	— 0,0185	0,3419	— 0,0172
Citraconsäure	0,3705		0,3591	

Wir sehen, dass, während das Lichtbrechungsvermögen der Mесаcon- und der Citraconsäure fast ein und dasselbe ist (mit einem Maximal-Unterschied von 0,0016), das specifische Brechungsvermögen der Itaconsäure viel schwächer ist und der Unterschied gerade so gross ist, wie man ihn bei dem Uebergang von einer Verbindung, welche bloss eine einfache Bindung ihrer Kohlenstoffatome aufweist, zu einer isomeren, aber eine doppelte Bindung enthaltenden beobachtet, wie z. B. beim Cajeputölhydrat zum linken Terpenhydrat:

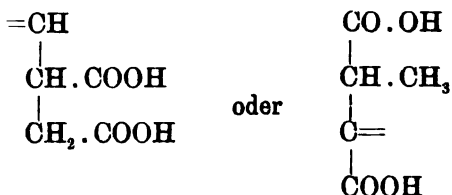
	$\frac{A-1}{d}$		
Cajeputölhydrat, C ₁₀ H ₁₈ O	0,4860	(Gladstone)	
Linkes Terpenhydrat, C ₁₀ H ₁₈ O	0,5010		— 0,0150

Man erhält ganz ähnliche Resultate, wenn man die Aether jener Säuren vergleicht:

	$\frac{A-1}{d}$		
Itaconsäureäthyläther	0,3969		
Mesaconsäureäthyläther	0,4118		— 0,0149
Itaconsäureäthyläther	0,3969		
Citraconsäureäthyläther	0,4103		— 0,0134

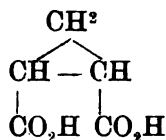
Wie ersichtlich, stimmen die Werthe des specifischen Lichtbrechungsvermögens des Mesacon- und Citraconsäureäthers mit einander überein, weichen aber von denen des Itaconsäureäthers bedeutend ab. Der Unterschied ist hier wieder ein solcher, wie man ihn bei dem Uebergang von einer Substanz mit doppelter Bindung zu einer Substanz mit einfacher findet. Alles dies stellt die Thatsache ausser Zweifel, dass in der Itaconsäure eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome nicht vorhanden ist; es bleibt nur die Frage übrig, wie wir uns die Structur derselben zu denken haben.

Zweierlei kann hier angenommen werden: einmal, dass in der Itaconsäure ein Kohlenstoffatom zwei freie Affinitäts-einheiten besitzt und demnach ihre Zusammensetzung, wie folgt, zu formuliren ist:



Da wir aber in der unzähligen Menge organischer Körper kein sicheres Beispiel einer derartigen Verbindung kennen, so sehen wir uns genöthigt, an der Möglichkeit einer solchen Structur zu zweifeln. Ueberdies erhalten die vorhandenen Thatsachen eine genügende Erklärung durch die

Annahme der anderen möglichen Structur, nämlich einer geschlossenen Gruppierung der Kohlenstoffatome. Danach wäre die Formel der Itaconsäure:



Diese Auffassung wird durch Aarland's¹⁾ Untersuchungen über die Electrolyse der Kalisalze dieser Säuren bestätigt. Derselbe erhielt aus der Mesa- und aus der Citraconsäure ein und dasselbe Allylen $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$, während aus der Itaconsäure ein Isoallylen von der wahrscheinlichen

Structur: $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$ hervorgeht, was durch die Darstellung

desselben aus β -Epidichlorhydrin $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH} - \text{CHCl}$ durch Einwirkung von Natrium bestätigt wird. Die Structur des β -Epidichlorhydrins steht ausser Zweifel. So ist die Structur des Allylens, welches man aus Itaconsäure erhält, wahrscheinlich gemacht.

Gegen obige Formel könnte etwa die Thatsache angeführt werden, dass sich die Itaconsäure mit Chlor, Brom, Chlorwasserstoff etc. verbindet, was scheinbar nicht möglich sein sollte, da eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome fehlt. Diesen Zweifel lösen Freund's unlängst gemachte Beobachtungen über das Trimethylen. Dieser Kohlenwasserstoff, dessen Formel

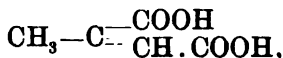
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ ist, besitzt trotz der in

ihm vorhandenen geschlossenen Gruppierung die Fähigkeit, sich sowohl mit Brom wie auch mit den Halogenwasserstoffsäuren zu verbinden. Die zwischen den Kohlenstoffatomen bestehende Bindung in solchen Körpern lässt sich demnach leicht lösen, wodurch die gleiche Fähigkeit der Itaconsäure erklärlich wird.

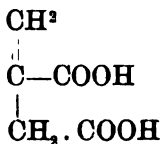
Die obige Structur für die Itaconsäure annehmend,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 6, 265; 7, 142.

können wir für die Mesa- und die Citraconsäure nothwendigerweise nur zwei Formeln annehmen, welche auf das Vorhandensein einer doppelten Bindung der Kohlenstoffatome hinweisen; für die Mesaconsäure die gewöhnlich angenommene:

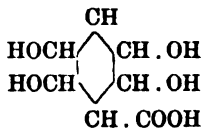


für die Citraconsäure:

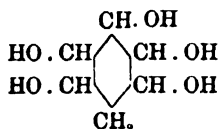


2) Quercit und Chinasäure.

Für die Chinasäure wurde $P \frac{n_s-1}{d} = 68,12$ und $P \frac{A-1}{d} = 66,62$ gefunden. Der Theorie nach haben wir $R_s = 68,0$ und $R_A = 66,34$. Der Unterschied zwischen diesen und den experimentell ermittelten Grössen: + 0,12 und + 0,28 zeigt, dass in der Chinasäure keine einzige doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen besteht, und dass ihr Sättigungsgrad durch die Bildung eines geschlossenen Kerns von Kohlenstoffatomen bedingt wird, wie es nach der Theorie der aromatischen Verbindungen vorherzusehen ist, nach welcher wir für die Chinasäure folgende Formel annehmen:



Für den Quercit ist $P \frac{n_s-1}{d} = 59,62$ und $P \frac{A-1}{d} = 58,98$; theoretisch: $R_s = 59,60$ und $R_A = 58,20$. Die Differenz von den gefundenen = 0,02 und + 0,76 zeigt, dass im Quercit keine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden ist. Wir müssen demnach in demselben eine geschlossene Gruppierung der Kohlenstoffatome annehmen gemäss der Formel:



wobei er gewissermassen als Hydrogenisationsprodukt eines unbekanntes fünfatomigen Phenols, eines Derivats des Hexahydrobenzols, erscheint. Auf eine solche Beziehung des Quercits zuden aromatischen Verbindungen weisen Prunier's¹⁾ Untersuchungen hin, welcher durch Einwirkung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure auf Quercit Chinon und durch Jodwasserstoff Hydrochinon, Phenol, Benzol und zuletzt Hexan erhielt.

3) Campher- und Terpengruppe.

Von den zu diesen Gruppen gehörigen Substanzen sind folgende untersucht worden: Campher, Monobromcampher, Aethylcampher, Menthol, Borneol, Camphersäure, Terpinhydrat, Tetrahydroterpen und festes Terpenchlorhydrat.

Für den gewöhnlichen Campher hat man $P \frac{n_a - 1}{d} = 74,43$ und $P \frac{A - 1}{d} = 72,96$. Die Differenz von den theoretischen Werthen, $R_a = 74,20$ und $R_A = 72,60$, = + 0,23 und + 0,36 zeigt, dass im Campher keine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden ist, was durch die über den Aethylcampher gemachten Beobachtungen bestätigt wird. Letzterer wurde nach Bobigny's Anweisungen bereitet. Folgende Werthe wurden gefunden: $P \frac{n_a - 1}{d} = 89,44$ und $P \frac{A - 1}{d} = 87,53$. Der Unterschied von den theoretischen Grössen: $R_a = 89,4$ und $R_A = 87,4$, + 0,04 und + 0,13 ist, zeigt, dass in diesem Homologen des Camphers ebenfalls keine doppelte Bindung vorhanden ist.

Dies wird durch Gladstone's Beobachtungen bezüglich des Camphers, des flüssigen Wermuthcamphers, bestätigt. Auf

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 15, 1.

Grund seiner Beobachtungen berechnete ich den Brechungs-exponenten für den unendlichen Strahl und das spezifische Lichtbrechungsvermögen und fand: $\frac{A-1}{d} = 0,4802$ und $P \frac{A-1}{d} = 72,99$. Werthe, die mit den für den gewöhnlichen Campher gefundenen und nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ berechneten vollkommen übereinstimmen.

Für den Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, war das Resultat ein anderes. Die experimentell ermittelten Grössen sind: $P \frac{n_a-1}{d} = 90,71$ und $P \frac{A-1}{d} = 88,54$, die berechneten: $R_a = 88,2$ und $R_A = 86,0$. Die Differenz $+ 2,51$ und $+ 2,54$ zeigt, dass an diesem Körper eine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden ist.

Das dem Campher so nahe stehende Borneol gab dieselben Resultate wie jener, nämlich: $P \frac{n_a-1}{d} = 76,56$ und $P \frac{A-1}{d} = 75,30$, theoretisch: $R_a = 76,2$ und $R_A = 75,1$, mit einer Differenz von $+ 0,36$ und $+ 0,20$, was wieder auf die Abwesenheit einer doppelten Bindung im Borneol hinweist.

Für das Menthol $C_{10}H_{20}O$ erhielt ich (in Benzollösung): $P \frac{n_a-1}{d} = 79,37$ und $P \frac{A-1}{d} = 77,40$. Mit diesen letzteren stimmen die von Gladstone für das geschmolzene Menthol erhaltenen Werthe trefflich überein; aus den letzteren berechnete ich für den unendlichen Strahl $\frac{A-1}{d} = 0,4980$ und $P \frac{A-1}{d} = 77,60$. Der Formel nach erhält man: $R_a = 78,8$ und $R_A = 77,70$. Die Differenz $+ 0,57$ und $- 0,30$ zeigt, dass im Menthol eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome nicht anzunehmen ist. Zu demselben Schlusse führen auch Joschida's¹⁾ Beobachtungen über das Menthon $C_{10}H_{18}O$, welches sich so zum Menthol verhält, wie der Campher zum

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 41, 50.

Borneol. Er fand für dasselbe $\frac{A-1}{d} = 0,4889$ und $P\frac{A-1}{d} = 75,29$, während man aus der Formel $R_A = 75,1$ erhält.

Wenden wir uns nun nach Feststellung dieser That-sachen zur Kritik derselben und sehen wir, zu welchen Schlüssen sie uns in Betreff der Structur der gegebenen Verbindungen führen.

Beginnen wir mit dem specifischen Lichtbrechungsvermögen und vergleichen wir es mit dem spec. Brechungsvermögen solcher Substanzen, deren Structur bekannt ist. Die Isomeren im engeren Sinne des Wortes, die sogen. Metameren, besitzen, wie man weiss, ein und dasselbe Lichtbrechungsvermögen. Der Unterschied übersteigt nicht 2—3 Einheiten der dritten Decimalziffer. Wenn wir dagegen solche isomere Substanzen vergleichen, von denen die eine zu den gesättigten gehört, die andere eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome enthält, so sehen wir, dass in der letzteren das Brechungsvermögen viel bedeutender ist. Die Differenz beträgt hier 1—2 Einheiten der zweiten Decimalziffer. Den gleichen Unterschied findet man auch im Brechungsvermögen von Verbindungen, welche eine analoge Structur haben, sich aber durch 2 At. H unterscheiden wie z. B. die Aldehyde von den Alkoholen. So wäre also die Bildung einer doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen äquivalent der Ausscheidung von zwei Wasserstoffatomen, in Folge dessen zwei Substanzen, von denen die eine eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome, die andere zwei Wasserstoffatome mehr enthält, ein und dasselbe Lichtbrechungsvermögen haben müssen. Das Gleiche trifft zu für solche Substanzen, welche zwei doppelte Bindungen, resp. vier Wasserstoffatome mehr enthalten u. s. w. Diese Voraussetzung wird durch die That-sachen vollkommen bestätigt.

Die Bildung ungesättigter Verbindungen wird jedoch, wie man weiss, nicht immer von der Bildung einer doppelten Bindung begleitet. In diesem Falle sehen wir, wie z. B. bei der Chinasäure, dass das specifische Lichtbrechungsvermögen keine Veränderung erleidet, dass es demjenigen der isomeren,

aber ungesättigten, Verbindung gleichkommt. Wenn wir nun das spezifische Brechungsvermögen oben genannter Substanzen mit demjenigen solcher Körper vergleichen, deren Structur bekannt ist, so erhalten wir folgende Resultate. Zur Vergleichung nehmen wir die sich auf den unendlichen Strahl beziehenden Grössen. Wir erhalten für

Menthol	$C_{10}H_{20}O = 0,4962$	— 0,0144.
Dipropylallylcarbinol	$C_{10}H_{20}O = 0,5106$	

Beide sind von gleicher Zusammensetzung und gehören. als ungesättigte Verbindungen, zu einer und derselben Reihe. es erweist sich aber. dass das spezifische Brechungsvermögen des Menthols geringer ist als dasjenige des Dipropylallylcarbinols und gerade um so viel, als dem Austritt von 2H oder der Bildung von einer doppelten Bindung entspricht. Da nun ersteres nicht der Fall ist, so müssen wir auf letzteres schliessen, und uns den Unterschied im Brechungsvermögen dadurch erklären, dass im Menthol keine doppelte Bindung vorhanden ist, im Dipropylallylcarbinol dagegen eine solche besteht. Zu eben demselben Schlusse gelangen wir bei der Vergleichung des Menthols mit dem Diallylpropylcarbinol. welch' letzteres um zwei Wasserstoffatome ärmer ist, dafür aber zwei doppelte Bindungen besitzt:

Menthol	$C_{10}H_{20}O = 0,4962$	— 0,0151.
Diallylpropylcarbinol	$C_{10}H_{18}O = 0,5113$	

Der Unterschied ist derselbe wie in dem obigen Falle und findet seine Erklärung durch die Thatsache, dass der Einfluss einer doppelten Bindung im Diallylpropylcarbinol durch die Gegenwart von zwei überschüssigen Wasserstoffatomen im Menthol aufgehoben wird.

Wenn wir jetzt das Menthol mit dem Carvol vergleichen. welches drei doppelte Bindungen und eine geschlossene Gruppierung der Kohlenstoffatome enthält,

Menthol	$C_{10}H_{20}O = 0,4962$	— 0,0023, (Gladstone),
Carvol	$C_{10}H_{14}O = 0,4985$	

so sehen wir, dass beide Substanzen ein gleiches spezifisches Brechungsvermögen besitzen, dass folglich der Einfluss von drei doppelten Bindungen im Carvol durch die Gegenwart

von sechs Wasserstoffatomen, welche das Menthol mehr enthält, aufgewogen wird. Dem Einfluss der geschlossenen Bindung im Carvol entspricht augenscheinlich eine derartige im Menthol. Es steht also fest, dass es im Menthol keine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen giebt. Dasselbe gilt auch von dem Menthon, welches man durch Oxydation des Menthols mittels eines Chromsäuregemisches erhält. Die auf das Menthon bezüglichen Grössen berechnete ich nach Joschida's¹⁾ Beobachtungen.

Menthon	$C_{10}H_{18}O = 0,4889$	— 0,0224.
Diallylpropylcarbinol	$C_{10}H_{18}O = 0,5113$	

Die Differenz ist sehr bedeutend und entspricht gerade derjenigen, welche die doppelte Bindung bewirkt, die, wie wir wissen im Diallylpropylcarbinol vorhanden ist. Dass es im Menthon folglich keine giebt, wird auch noch durch die Vergleichung mit dem Dipropylallylcarbinol bestätigt:

Menthon	$C_{10}H_{18}O = 0,4889$	— 0,0217.
Dipropylallylcarbinol	$C_{10}H_{20}O = 0,5106$	

Der Unterschied ist wie oben und wird halb durch die Gegenwart von zwei überschüssigen Wasserstoffatomen im Dipropylallylcarbinol, halb durch die in ihm vorhandene doppelte Bindung der Kohlenstoffatome bedingt, deren Einfluss im Menthon durch nichts aufgewogen wird, da in demselben die doppelte Bindung fehlt.

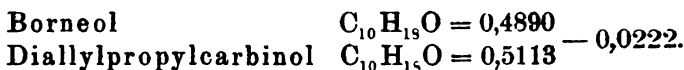
Vergleicht man schliesslich das Menthon mit dem Carvol,

Menthon	$C_{10}H_{18}O = 0,4889$	— 0,0096,
Carvol	$C_{10}H_{14}O = 0,4985$	

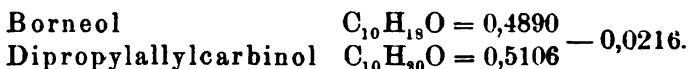
so erkennt man, dass die Verstärkung des Lichtbrechungsvermögens des letzteren einer doppelten Bindung entspricht, während der Einfluss der anderen zwei durch die vier überschüssigen Wasserstoffatome im Menthon aufgewogen wird; die Wirkung der geschlossenen Bindung findet wahrscheinlich ihr Gegengewicht in einer derartigen im Menthon.

Wenden wir uns nun zum Borneol und vergleichen es zuerst mit dem isomeren Diallylpropylcarbinol:

¹⁾ Journ. of Chem. Soc. 41, 50.

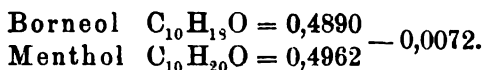


Wir sehen, dass der Unterschied derselbe ist wie bei letzterem und dem Menthon. Die Differenz zwischen dem Brechungsvermögen des Diallylpropylcarbinols und demjenigen des Borneols entspricht genau zwei doppelten Bindungen, obgleich beide Substanzen zu einer und derselben ungesättigten Reihe gehören und daher im Borneol, so gut wie im Diallylpropylcarbinol, zwei doppelte Bindungen vorhanden sein könnten. Wie wir schon sahen, enthält das Borneol keine, was noch weiter durch die Vergleichung desselben mit Dipropylallylcarbinol bestätigt wird.

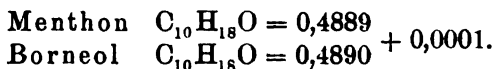


Die Verstärkung des Brechungsvermögens des Dipropylallylcarbinols wird augenscheinlich theils durch die zwei überschüssigen Wasserstoffatome, theils durch die in ihm vorhandene doppelte Bindung der Kohlenstoffatome bewirkt.

Die Vergleichung des Borneols mit dem Menthol ergibt:

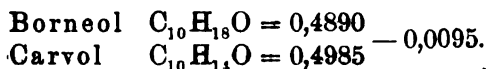


Die Differenz ist, wie wir sehen, nur eine solche, wie sie der Austritt von zwei Wasserstoffatomen mit sich bringt, während sie doppelt so gross sein müsste, wenn im Borneol eine doppelte Bindung vorhanden wäre, wie es die Bildung einer ungesättigten Verbindung verlangt. Bei der Umwandlung des Menthols in Menthon findet nur der Austritt von zwei Wasserstoffatomen, aber keine Veränderung im Sättigungsgrade statt; wir sehen jedoch, dass sich das Brechungsvermögen des Menthons von demjenigen des Borneols nicht unterscheidet.



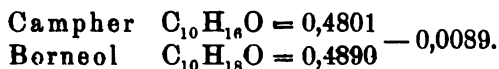
Diese beiden Substanzen gehören aber zu zwei verschiedenen ungesättigten Reihen, und das Brechungsvermögen des Borneols müsste dasjenige des Menthons um 10—15 Einheiten übertreffen, wenn ersteres auch nur eine doppelte

Bindung zwischen seinen Kohlenstoffatomen besässe. Dies wird noch weiter durch die Vergleichung des Borneols mit dem Carvol bestätigt.



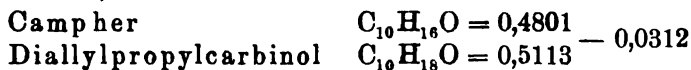
Hier entspricht die Verstärkung des Brechungsvermögens einer doppelten Bindung. Im Carvol sind ihrer aber drei und wird der Einfluss zweier durch vier überschüssige Wasserstoffatome im Borneol aufgehoben. Als ungesättigte Verbindung müsste letzteres ausserdem zwei doppelte Bindungen enthalten, augenscheinlich aber sind sie nicht vorhanden und wird die eine wahrscheinlich durch eine geschlossene Bindung, wie bei dem Carvol, die Andere durch etwas Aehnliches ersetzt.

Für den Campher finden wir ebenfalls klare Beweise für das Nichtvorhandensein einer doppelten Bindung zwischen seinen Kohlenstoffatomen. Vergleicht man ihn mit dem Borneol, aus dem man ihn durch Oxydation, wie das Menthon aus dem Menthol, erhält, so bemerkt man zwischen beiden eine einfache Beziehung:

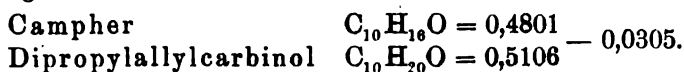


Die Differenz wird nur durch den Austritt von zwei Wasserstoffatomen bedingt.

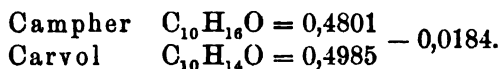
Bei der Vergleichung des Camphers mit dem Diallylpropylcarbinol



fällt ein grosser Unterschied in's Auge, und die Differenz entspricht gerade dem, was dem Campher, im Vergleich mit dem Diallylpropylcarbinol, fehlt, nämlich zwei doppelten Bindungen und zwei Wasserstoffatomen. Dasselbe sehen wir auch, wenn wir den Campher mit dem Dipropylallylcarbinol vergleichen:

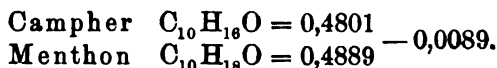


Die Differenz ist dieselbe wie oben und entspricht den vier überschüssigen im Dipropylallylcarbinol befindlichen Wasserstoffatomen und einer doppelten Bindung zwischen seinen Kohlenstoffatomen. Als ungesättigte Verbindung unterscheidet sich der Campher bedeutend vom Dipropylallylcarbinol und müsste im Vergleich mit letzterem zwei überschüssige doppelte Bindungen enthalten, weshalb auch sein Brechungsvermögen stärker sein müsste. Wir sehen aber das Gegentheil und erhalten die Erklärung dieser Thatsache durch die Vergleichung des Camphers mit dem Carvol, Menthol und Menthon.



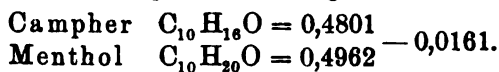
Der Unterschied entspricht gerade zwei doppelten Bindungen. Im Carvol sind ihrer aber drei enthalten, und wird der Einfluss der einen augenscheinlich durch die zwei überschüssigen Wasserstoffatome im Campher aufgehoben. Seinem Sättigungsgrade nach müsste letzterer zwei doppelte Bindungen enthalten, und sein Brechungsvermögen folglich demjenigen des Carvols gleichkommen. Jedoch ist das Gegentheil der Fall; wir finden im Campher nicht eine einzige doppelte Bindung, geschweige denn zwei; augenscheinlich hat die eine zur Bildung der geschlossenen Kette gedient, und die andere wird durch eine besondere Gruppierung der Elemente in Anspruch genommen.

Zu gleichen Schlüssen führt die Vergleichung des Camphers mit dem Menthon:



Die Differenz entspricht dem Austritt von zwei Wasserstoffatomen; wenn aber im Campher eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden wäre, so würde der Unterschied gleich Null sein oder nicht mehr als 2—3 Einheiten der dritten Decimalziffer betragen.

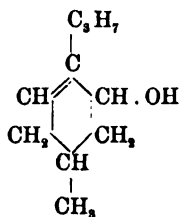
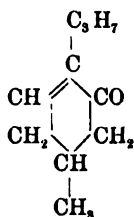
Ein Gleiches zeigt uns der Vergleich mit dem Menthol.



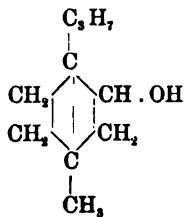
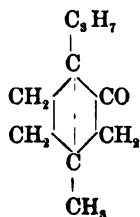
Die Differenz entspricht nun $4H$, während dieselbe, da der Campher zu der folgenden ungesättigten Reihe gehört, nur halb so gross sein müsste, wenn in diesem Körper eine doppelte Bindung vorhanden wäre.

So lässt uns das Studium des spezifischen Lichtbrechungsvermögens des Menthols und Menthons, des Borneols und Camphers und der Vergleichung dieser Körper mit solchen, deren Structur bekannt ist, dieselben Schlüsse ziehen, wie die durch Versuche unmittelbar erhaltenen Thatsachen über deren moleculares Lichtbrechungsvermögen, nämlich erstens, dass die genannten Verbindungen keine einzige doppelte Bindung enthalten und zweitens, dass eine geschlossene Gruppierung der Kohlenstoffatome derselben anzunehmen ist.

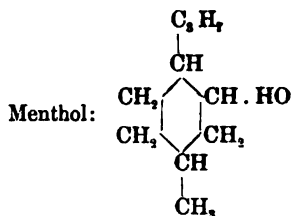
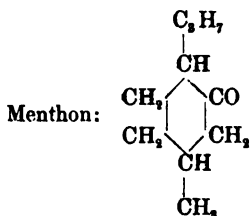
Von den zahlreichen Formeln, welche die Erklärung der Structur dieser Verbindungen bezwecken, genügen zur Erklärung der verschiedenen Umwandlungen die von Kekulé für den Campher und das Borneol gegebenen am besten:



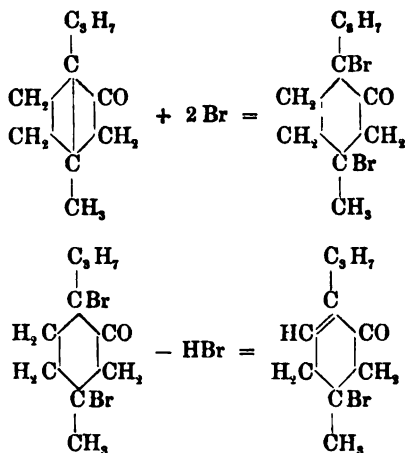
Diese Formeln werden von den angeführten Thatsachen vollkommen bestätigt, wenn man in ihnen die Aenderung vornimmt, dass die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen wegfällt. Somit resultiren folgende Formeln:



Für das Menthon und das Menthol, welche zu einander in derselben Beziehung stehen, wie obige Körper:



Das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen des Monobromcamphers bestätigt eine solche Structur dieser Körper. Die Bildung dieser Verbindung geht bekanntlich in zwei Phasen vor sich: zuerst verbinden sich zwei Atome Brom mit dem Campher und dann scheidet sich HBr aus:



Derivate des Terpens.

Von diesen sind das Terpinhydrat, das feste Chlorhydrat des Terpens, das Tetrahydroterpen und das letzterem isomere Naphten¹⁾ untersucht worden. Die Bestimmung des mole-

¹⁾ Die beiden letzten Substanzen erhielt ich von Prof. Markownikoff. Die Dichte des Naphtens war auf die gewöhnliche Weise, folglich nicht sehr genau bestimmt worden, weshalb die für dasselbe gefundenen Grössen des specifischen und des molecularen Lichtbrechungsvermögens etwas grösser sind, als sie sein sollten.

cularen Brechungsvermögens dieser Körper zeigt, dass in keinem der genannten Körper eine doppelte Bindung vorhanden ist.

Um uns die Structur dieser Verbindungen zu erklären, unterwerfen wir die gewonnenen Thatsachen einer genaueren Analyse. Ausser den soeben genannten Körpern müssen wir auch die früher untersuchten in das Bereich unserer Betrachtung ziehen ¹⁾, nämlich das Cajeputölhydrat, das linke Terpenhydrat, das Isoterpen des Citronenöls und das linke Terpen des russischen Terpentins.

Cajeputölhydrat. — Als wir dessen spezifisches Lichtbrechungsvermögen mit dem des Dipropylallylcarbinols und des Carvols verglichen, sahen wir, dass es keine doppelte Bindung seiner Kohlenstoffatome enthält; dasselbe zeigt uns auch der Vergleich desselben mit den Derivaten des Menthols und des Borneols. Vergleichen wir es mit dem isomeren Menthon:

$$\begin{array}{l} \text{Cajeputölhydrat}^2) \quad C_{10}H_{18}O = 0,4860 \\ \text{Menthon} \quad \quad \quad \quad C_{10}H_{18}O = 0,4889 \end{array} = 0,0029,$$

so sehen wir, dass in dem spezifischen Lichtbrechungsvermögen beider kein Unterschied ist.

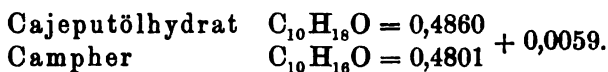
Gleiche Uebereinstimmung im Brechungsvermögen beobachten wir zwischen dem Cajeputölhydrat und dem Borneol, welche beide zu einer und derselben ungesättigten Reihe gehören,

$$\begin{array}{l} \text{Cajeputölhydrat} \quad C_{10}H_{18}O = 0,4860 \\ \text{Borneol} \quad \quad \quad C_{10}H_{18}O = 0,4890 \end{array} - 0,0030,$$

und beide den Character eines Alkohols besitzen. Danach ist klar, dass sie eine ähnliche Structur haben müssen, und dass der Unterschied in derselben nur in einer verschiedenen Gruppierung ihrer Radicale besteht. Diese Voraussetzung wird durch die Vergleichung des Cajeputölhydrats mit dem Campher bestätigt.

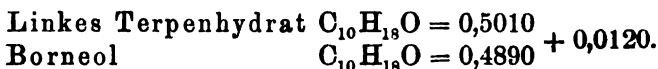
¹⁾ Die experimentellen Grössen für diese und einige andere Substanzen führe ich in den Tabellen am Schlusse dieser Abhandlung an.

²⁾ Die Beobachtungen für Cajeputölhydrat rühren von Gladstone her.



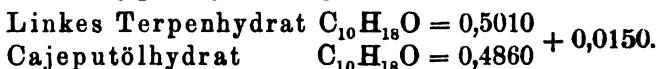
Die Differenz ist ganz dieselbe wie zwischen dem Borneol und dem Campher und erklärt sich genügend durch die Annahme, dass das Cajeputölhydrat eine dem Borneol analoge Structur hat.

Aehnliches sehen wir bei dem linken Terpenhydrat. Wir erkannten in demselben das Vorhandensein einer doppelten Bindung der Kohlenstoffatome und finden die Bestätigung davon bei dessen Vergleich mit dem Borneol, dem Campher und dem Menthon.



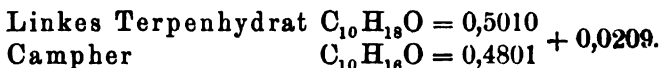
Obgleich diese beiden isomeren Substanzen zu einer und derselben gesättigten Reihe gehören, besitzt das linke Terpenhydrat ein stärkeres Brechungsvermögen als das Borneol und zwar gerade um so viel als einer doppelten Bindung der Kohlenstoffatome entspricht.

Dasselbe sehen wir, wenn wir das linke Terpenhydrat mit dem Cajeputölhydrat vergleichen:



Die Differenz wird durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen des ersteren bedingt.

Das linke Terpenhydrat mit dem Campher vergleichend, sehen wir einen noch grösseren Unterschied.



Die Differenz erklärt sich durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung im ersteren und zweier überschüssiger Wasserstoffatome.

Was das Terpenhydrat betrifft, welches ein zweiatomiger Alkohol ist, während das linke Terpenhydrat und das Cajeputölhydrat zu den einatomigen gehören, so kann man schon aus Obigem schliessen, dass auch für diesen Kör-

per eine analoge Structur zugegeben und der Beweis für das Nichtvorhandensein einer doppelten Bindung, wie wir ihn in dessen Brechungsvermögen finden, angenommen werden muss. Doch besitzen wir auch noch eine directe Bestätigung dieser Voraussetzung. Wir finden beim Vergleich des Brechungsvermögens des Terpinhydrats mit dem des isomeren valeriansauren Amyläthers:

$$\begin{array}{l} \text{Terpinhydrat} \quad C_{10}H_{20}O_2 = 0,4612 \\ \text{Valeriansaures Amyl} \quad C_{10}H_{20}O_2 = 0,4679 \end{array} \quad \begin{array}{l} - 0,0067 \\ \text{(Landolt).} \end{array}$$

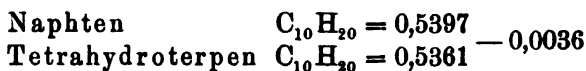
Wie ersichtlich, ist der Unterschied im Brechungsvermögen ein sehr geringer, was nicht sein könnte, wenn im Terpinhydrat eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden wäre, welche augenscheinlich zur Bildung einer geschlossenen Kette derselben gedient hat.

Gehen wir zur Analyse der Kohlenwasserstoffe dieser Reihe über. Wir sahen, dass das linke Terpen des russischen Terpentins eine doppelte Bindung, das Isoterpen ihrer zwei enthält. Das bestätigt die Vergleichung dieser Körper mit dem Tetrahydroterpen und dem Naphten $C_{10}H_{20}$.

Aus Markownikoff's und Ogloblin's¹⁾ Untersuchungen über die Naphtene ist klar, dass diese Verbindungen dem Sättigungsgrade nach zwar zur Reihe des Aethylens gehören, aber keine Homologen desselben sind, da ihnen die scharf ausgesprochene Fähigkeit abgeht, sich mit anderen Gruppen zu verbinden, welche die Aethylenreihe characterisirt. Genannte Forscher sahen die Ursache davon in der Thatsache, dass in diesen Körpern keine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen besteht und dass ihr Sättigungsgrad durch die geschlossene Gruppierung dieser Atome bedingt wird. Diese Ansicht wird durch die von mir gemachten Beobachtungen über diese Kohlenwasserstoffe vollkommen bestätigt.

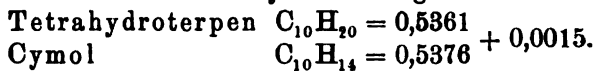
Wenn wir das specifische Lichtbrechungsvermögen des Naphtens $C_{10}H_{20}$ mit demjenigen des Tetrahydroterpens vergleichen, so finden wir:

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 15, 237 u. 307.



Der sehr geringe Unterschied lässt auf eine analoge Structur, nämlich auf eine geschlossene Gruppierung der Kohlenstoffatome, schliessen.

Dass im Tetrahydroterpen keine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome besteht, wird auch noch durch den Vergleich desselben mit dem Cymol bestätigt.



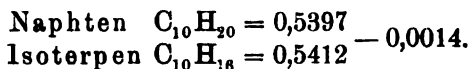
Beide Substanzen besitzen ein und dasselbe Brechungsvermögen, denn die drei doppelten Bindungen im Cymol werden durch die sechs überschüssigen Wasserstoffatome des Tetrahydroterpens aufgewogen. Der geschlossenen Kette in jenem muss eine gleiche in diesem entsprechen, weil sonst das letztere ein grösseres Brechungsvermögen haben müsste.

Der Vergleich des linken Terpens und des Isoterpens mit dem Naphten resp. dem Tetrahydroterpen bestätigt, wie wir schon wissen, das Vorhandensein einer doppelten Bindung in ersterem, zweier im zweiten.



Die Differenz entspricht nur zwei überschüssigen Wasserstoffatomen, da der Einfluss der zwei anderen durch die Gegenwart einer doppelten Bindung im linken Terpen aufgewogen wird.

Gleicherweise haben wir beim Vergleich des Isoterpens mit dem Naphten:

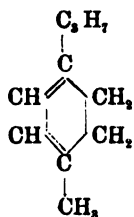


Das Brechungsvermögen ist das gleiche. Der Ueberschuss von vier Wasserstoffatomen im Naphten wird durch zwei doppelte Bindungen im Isoterpen aufgewogen. Die dritte Bindung, die in ihm vorhanden sein müsste, hat zur Schliessung der Kette gedient.

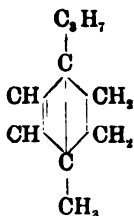
Wie die Bestimmung des molecularen Brechungsvermögens, so lässt uns auch der Vergleich des specifischen

Lichtbrechungsvermögens mit dem solcher Körper, deren Structur wir kennen, hinsichtlich der Derivate der Terpene gleiche Schlüsse ziehen, nämlich, dass sich die Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe in zwei Classen theilen lassen: in Verbindungen, welche eine doppelte Bindung enthalten, oder Terpene, und solche, die ihrer zwei aufweisen, oder Isoterpene. Ihre durch Hydrogenisation erhaltenen Derivate enthalten gar keine Doppelbindungen. Demzufolge zerfallen auch die Hydrate dieser Kohlenwasserstoffe, welche als Alkohole oder besser Phenole bezeichnet werden können, in zwei Gruppen; die Verbindungen der einen, z. B. das Cajeputölhydrat, enthalten gar keine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome, die der andern je eine. Das Dihydrat-Terpinglycol, welches aus dem Terpen durch Hinzufügung von zwei einatomigen Gruppen, H und OH, entsteht, besitzt auch keine doppelte Bindung, gleicherweise auch das Monochlorhydrat.

Die Beziehungen der genannten Verbindungen zu einander werden verständlicher durch Formeln, welche aufzustellen nicht schwer ist, wenn man einmal ihre Verwandtschaft mit den Derivaten des Camphers, sodann die mit den aromatischen Verbindungen im Auge behält. Für die Isoterpene genügt die von Kekulé gegebene Formel mit kleinen Aenderungen.



Für die Terpene muss sie folgendermaassen geändert werden.



		t°	d_4^{20}	n_D	n_D	n_B	ϵ_7
1. Allyldimethylcarbinol	$C_8H_{12}O$	21,6	0,8298	1,42510	—	1,43458	1,4400
		21,0	0,8303	1,42545	—	1,43479	1,4400
		20,8	0,8304	1,42556	—	1,43491	1,4400
		20,2	0,8308	1,42584	—	1,43513	1,4400
		19,4	0,8316	1,42625	—	1,43559	1,4400
		18,6	0,8321	1,42664	—	1,43606	1,4400
		—	—	—	—	—	—
Mittel							
2. Allyldimethylcarbinol	$C_8H_{12}O$	21,7	0,8470	1,43853	1,44100	1,44723	1,452
		21,9	0,8468	1,43835	1,44087	1,44709	1,452
		22,6	0,8463	1,43797	1,44056	1,44679	1,451
		23,5	0,8456	1,43762	1,44010	1,44641	1,451
		24,1	0,8451	1,43735	1,43986	1,44609	1,451
		25,1	0,8443	1,43706	1,43958	1,44572	1,450
		25,8	0,8432	1,43691	1,43941	1,44556	1,450
		29,1	0,8412	1,43499	1,43754	1,44377	1,448
Mittel							
3. Allylmethylpropylcarbinol	$C_9H_{16}O$	21,3	0,8340	1,43501	1,43758	1,44385	1,448
		21,0	0,8343	1,43515	—	1,44390	1,448
		20,4	0,8347	1,43536	1,43816	1,44417	1,448
		19,8	0,8352	1,43562	1,43844	1,44447	1,448
		19,0	0,8358	1,43594	1,43859	1,44483	1,448
		18,3	0,8368	1,43621	1,43877	1,44506	1,448
		—	—	—	—	—	—
Mittel							
4. Allyldipropylcarbinol	$C_{10}H_{20}O$	23,2	0,8411	1,44028	—	1,44899	1,454
		22,1	0,8420	1,44054	—	1,44931	1,454
		21,6	0,8425	1,44081	—	1,44947	1,454
		19,8	0,8440	1,44162	—	1,45032	1,455
		19,0	0,8446	1,44201	1,44452	1,45070	1,455
		17,7	0,8457	1,44270	1,44510	1,45142	1,455
		16,7	0,8465	1,44298	—	1,45171	1,455
		16,2	0,8469	1,44317	1,44561	1,45184	1,455
		—	—	—	—	—	—
5. Diallylcarbinol	$C_7H_{12}O$	22,2	0,8562	1,44565	—	1,45612	1,462
		22,0	0,8564	1,44596	—	1,45643	1,462
		21,5	0,8568	1,44626	—	1,45666	1,462
		21,2	0,8570	1,44647	—	1,45693	1,462
		20,8	0,8574	1,44657	—	1,45701	1,462
		20,4	0,8577	1,44666	—	1,45720	1,462
		20,1	0,8580	1,44692	—	1,45733	1,462
		19,7	0,8583	1,44705	—	1,45760	1,462
		19,3	0,8587	1,44715	—	1,45765	1,462
		19,0	0,8590	1,44735	—	1,45786	1,462
		18,7	0,8592	1,44753	—	1,45802	1,462
18,6	0,8593	1,44763	—	1,45810	1,462		
6. Diallylmethylcarbinol	$C_8H_{14}O$	20,6	0,8437	1,43903	1,44172	1,44856	1,451
		20,8	0,8434	1,43894	1,44160	1,44846	1,451
		21,8	0,8426	1,43859	1,44123	1,44801	1,451
		22,0	0,8425	1,43836	1,44107	1,44783	1,451
		22,7	0,8418	1,43813	1,44085	1,44757	1,451
		22,9	0,8416	1,43797	1,44080	1,44749	1,451
		23,2	0,8412	1,43785	1,44067	1,44740	1,451
		23,7	0,8409	1,43773	1,44044	1,44725	1,451
		—	—	—	—	—	—

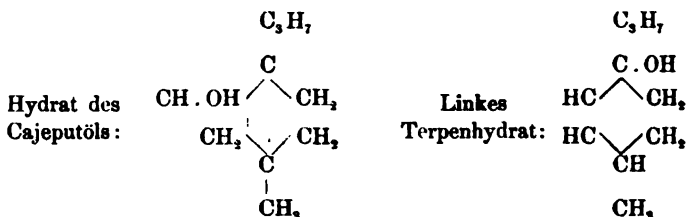
über das Lichtbrechungsvermögen chem. Verbindgn. 519

<i>A</i>	<i>B</i>	$\frac{n_n - 1}{d}$	$p \frac{n_n - 1}{d}$	R_n	Diff.	$\frac{A - 1}{d}$	$p \frac{A - 1}{d}$	R_A	Diff.
.41343	0,5032	0,5122	—	—	—	0,4982	—	—	—
.41389	0,4997	0,5124	—	—	—	0,4984	—	—	—
.41401	0,4981	0,5124	—	—	—	0,4985	—	—	—
.41434	0,4961	0,5125	—	—	—	0,4987	—	—	—
.41463	0,5011	0,5125	—	—	—	0,4985	—	—	—
.41496	0,5027	0,5127	—	—	—	0,4986	—	—	—
—	—	0,5124	51,2	48,4	+ 2,8	0,4985	49,84	44,5	+ 2,5
.42778	0,4635	0,5177	—	—	—	0,5050	—	—	—
.42755	0,4657	0,5176	—	—	—	0,5049	—	—	—
.42722	0,4678	0,5175	—	—	—	0,5048	—	—	—
.42678	0,4675	0,5175	—	—	—	0,5047	—	—	—
.42656	0,4654	0,5175	—	—	—	0,5047	—	—	—
.42643	0,4612	0,5176	—	—	—	0,5050	—	—	—
.42622	0,4606	0,5181	—	—	—	0,5057	—	—	—
.42422	0,4644	0,5171	—	—	—	0,5043	—	—	—
—	—	0,5176	66,25	63,60	+ 2,6	0,5049	64,62	62,2	+ 2,4
.42424	0,4646	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
.42433	0,4665	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
.42455	0,4661	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
.42482	0,4651	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
.42510	0,4676	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
.42539	0,4666	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
—	—	0,5215	66,76	63,60	+ 3,16	0,5086	65,10	62,2	+ 2,9
.42964	0,4596	0,5234	—	—	—	0,5108	—	—	—
.42983	0,4622	0,5232	—	—	—	0,5104	—	—	—
.43012	0,4608	0,5232	—	—	—	0,5105	—	—	—
.43094	0,4592	0,5232	—	—	—	0,5106	—	—	—
.43130	0,4606	0,5233	—	—	—	0,5106	—	—	—
.43208	0,4617	0,5234	—	—	—	0,5109	—	—	—
.43231	0,4649	0,5232	—	—	—	0,5107	—	—	—
.43239	0,4646	0,5232	81,62	78,8	+ 2,82	0,5105	79,64	77,1	+ 2,54
.43255	0,5564	0,5205	—	—	—	0,5052	—	—	—
.43299	0,5595	0,5207	—	—	—	0,5056	—	—	—
.43333	0,5578	0,5208	—	—	—	0,5057	—	—	—
.43348	0,5603	0,5209	—	—	—	0,5058	—	—	—
.43363	0,5580	0,5208	—	—	—	0,5057	—	—	—
.43364	0,5612	0,5206	—	—	—	0,5056	—	—	—
.43407	0,5541	0,5208	—	—	—	0,5059	—	—	—
.43408	0,5599	0,5208	—	—	—	0,5057	—	—	—
.43414	0,5609	0,5207	—	—	—	0,5055	—	—	—
.43434	0,5611	0,5207	—	—	—	0,5056	—	—	—
.43461	0,5572	0,5208	—	—	—	0,5058	—	—	—
.43487	0,5588	0,5207	58,30	53,40	+ 2,9	0,5057	56,60	52,20	+ 4,4
.42730	0,5059	0,5203	—	—	—	0,5064	—	—	—
.42721	0,5012	0,5204	—	—	—	0,5065	—	—	—
.42696	0,5016	0,5205	—	—	—	0,5067	—	—	—
.42663	0,5060	0,5203	—	—	—	0,5063	—	—	—
.42633	0,5088	0,5204	—	—	—	0,5064	—	—	—
.42625	0,5057	0,5202	—	—	—	0,5064	—	—	—
.42616	0,5044	0,5203	—	—	—	0,5064	—	—	—
.42600	0,5058	0,5204	65,57	61,00	+ 4,57	0,5065	63,82	59,4	+ 4,42

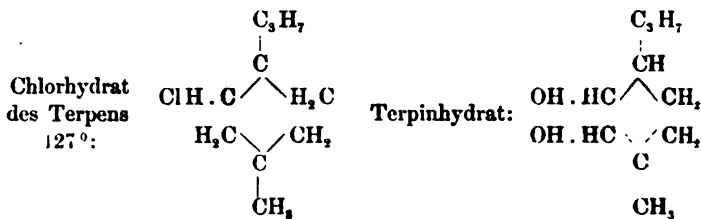
		t°	d_0^t	n_a	n_D	n_B	n_r
7. Diallylpropyl- carbinol	$C_{10}H_{18}O$	21,1	0,8645	1,45394	1,45677	1,46378	1,46865
		21,3	0,8644	1,45384	1,45663	1,46361	1,46852
		21,5	0,8642	1,45372	1,45651	1,46317	1,46816
		21,8	0,8641	1,45362	1,45642	1,46332	1,46822
		23,3	0,8636	1,45339	1,45625	1,46321	1,46811
		24,0	0,8625	1,45328	1,45595	1,46295	1,46804
		25,0	0,8618	1,45294	1,45574	1,46265	1,46809
		27,0	0,8603	1,45202	1,45471	1,46174	1,46777
Mittel		—	—	—	—	—	—
8. Linksterpen- hydrat	$C_{10}H_{18}O$	19,0	0,9193	1,47216	—	1,48161	1,48667
		19,4	0,9190	1,47202	—	1,48145	1,48656
		19,7	0,9188	1,47189	—	1,48130	1,48657
9. Linksterpen aus d. russ. Terpentinöl	$C_{10}H_{18}$	20,8	0,8581	1,46444	—	1,47432	1,48066
		20,5	0,8580	1,46435	—	1,47415	1,48060
		20,7	0,8578	1,46415	—	1,47403	1,48057
		20,9	0,8574	1,46407	—	1,47390	1,48050
Mittel		—	—	—	—	—	—
10. Isoterpen aus Citronenöl	$C_{10}H_{18}$	21,3	0,8484	1,47063	—	1,48185	1,48672
		21,7	0,8481	1,47032	—	1,48162	1,48664
		22,0	0,8429	1,47023	—	1,48151	1,48660
Mittel		—	—	—	—	—	—
11. Aethylen- chlorid, Sdp. 83,5°—84,0°	$C_2H_4Cl_2$	22,1	1,2541	1,44184	—	1,44814	1,45506
		21,8	1,2544	1,44206	—	1,44827	1,45511
		21,4	1,2550	1,44213	—	1,44840	1,45523
		21,2	1,2553	1,44218	1,44458	1,44850	1,45534
12. Aethyliden- chlorid, Sdp. 57,5°—58,5°	$C_2H_4Cl_2$	24,7	1,1769	1,41341	—	1,42118	1,42850
		24,5	1,1770	1,41351	—	1,42129	1,42862
		24,3	1,1775	1,41358	—	1,42138	1,42874
		24,0	1,1779	1,41373	—	1,42151	1,42886
13. Monochlor- äthylenchlorid, Sdp. 114°	$CH^*Cl-CHCl_2$	22,0	1,4458	1,46927	1,47192	1,47862	1,48482
14. Monochlor- äthyliden- chlorid, Sdp. 74°	CH_2-CCl_2	21,0	1,3345	1,43287	1,43765	1,44176	1,44671
15. Dichloräthyl- lenchlorid, Sdp. 146°	$CHCl_2-CHCl_2$	21,8	1,5959	1,49155	—	1,50147	1,50650
		22,0	1,5958	1,49148	—	1,50140	1,50645
		22,2	1,5954	1,49143	—	1,50130	1,50635
		22,4	1,5951	1,49127	—	1,50124	1,50630
16. Dichloräthyl- lidenchlorid, Sdp. 129,5°	$CH_2Cl-CCl_2$	24,4	1,5448	1,47827	—	1,48799	1,49350
		24,1	1,5452	1,47848	—	1,48816	1,49372
		23,9	1,5455	1,47860	—	1,48830	1,49375
		23,2	1,5466	1,47880	1,48162	1,48847	1,49400
17. Pentachlor- äthan, Sdp. 160,5°	C_2HCl_5	25,1	1,6681	1,49900	—	1,50936	1,51530
		24,8	1,6688	1,49922	—	1,50954	1,51550
		24,2	1,6694	1,49942	—	1,50955	1,51550
		24,0	1,6697	1,49946	1,50250	1,50984	1,51577

<i>A</i>	<i>B</i>	$\frac{n_a - 1}{d}$	$p \frac{n_a - 1}{d}$	R_a	Diff.	$\frac{A - 1}{d}$	$p \frac{A - 1}{d}$	R_A	Diff.
44188	0,5200	0,5250	—	—	—	0,5111	—	—	—
44178	0,5203	0,5250	—	—	—	0,5110	—	—	—
44172	0,5176	0,5250	—	—	—	0,5111	—	—	—
44158	0,5195	0,5249	—	—	—	0,5110	—	—	—
44137	0,5181	0,5252	—	—	—	0,5114	—	—	—
44125	0,5198	0,5255	—	—	—	0,5116	—	—	—
44101	0,5148	0,5256	—	—	—	0,5117	—	—	—
44062	0,5147	0,5256	—	—	—	0,5115	—	—	—
44010	0,5143	0,5254	—	—	—	0,5115	—	—	—
—	—	0,6253	80,89	76,0	+4,89	0,5113	78,74	74,3	+4,44
17056	0,4962	0,5145	—	—	—	0,5010	—	—	—
16052	0,4982	0,5145	—	—	—	0,5010	—	—	—
16038	0,4963	0,5145	79,23	76,20	+3,03	0,5010	77,15	74,53	+2,62
15230	0,5233	0,5412	—	—	—	0,5271	—	—	—
15227	0,5207	0,5412	—	—	—	0,5271	—	—	—
15196	0,5255	0,5410	—	—	—	0,5268	—	—	—
15193	0,5233	0,5411	—	—	—	0,5269	—	—	—
—	—	0,5411	78,59	70,80	+2,79	0,5270	71,67	69,2	+2,47
15657	0,6062	0,5580	—	—	—	0,5413	—	—	—
15624	0,6074	0,5578	—	—	—	0,5411	—	—	—
15612	0,6065	0,5578	—	—	—	0,5411	—	—	—
—	—	0,5579	75,88	70,80	+5,08	0,5412	78,57	69,2	+4,37
3153	0,4404	0,3523	—	—	—	0,5441	—	—	—
3188	0,4391	0,3524	—	—	—	0,5443	—	—	—
3193	0,4397	0,3523	—	—	—	0,5441	—	—	—
3193	0,4408	0,3523	34,81	34,80	+0,01	0,5441	34,06	33,94	+0,12
0552	0,3406	0,3512	—	—	—	0,3445	—	—	—
0565	0,3389	0,3512	—	—	—	0,3445	—	—	—
0568	0,3406	0,3512	—	—	—	0,3445	—	—	—
0572	0,3411	0,3512	34,76	34,80	-0,04	0,3445	34,10	33,94	+0,16
1780	0,4945	0,3246	43,33	43,30	+0,03	0,3166	42,26	42,18	+0,08
986	0,5612	0,3243	43,30	43,30	±0,00	0,3146	42,00	42,18	+0,02
080	0,4636	0,3080	—	—	—	0,3012	—	—	—
079	0,4608	0,3080	—	—	—	0,3012	—	—	—
073	0,4615	0,3080	—	—	—	0,3012	—	—	—
053	0,4630	0,3080	51,74	51,80	-0,06	0,3012	50,60	50,42	+0,22
843	0,5107	0,3096	—	—	—	0,3019	—	—	—
864	0,5107	0,3096	—	—	—	0,3019	—	—	—
881	0,5082	0,3096	—	—	—	0,3019	—	—	—
895	0,5112	0,3096	52,01	51,80	+0,21	0,3019	50,72	50,42	+0,30
327	0,2991	—	—	—	—	0,2916	—	—	—
349	0,2991	—	—	—	—	0,2916	—	—	—
702	0,2991	—	—	—	—	0,2916	—	—	—
709	0,2991	—	60,56	60,30	+0,26	0,2916	59,05	58,66	+0,39

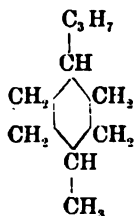
Die Formeln des Cajeputölhydrats und des linken Terpenhydrats sind folgende:



Analog dem Cajeputölhydrat sind die Formeln des Terpinhydrats und des Monochlorhydrats:



Die Formel des Tetrahydroterpens ist:



Ich bin weit davon entfernt, diese Formeln für unfehlbar auszugeben. Ein Blick auf dieselben genügt, um zu zeigen, dass hier eine grosse Zahl isomerer Fälle möglich ist; doch glaube ich, dass die Aenderung dieser Formeln nur durch eine verschiedenartige Vertheilung der Substituenten möglich ist, der Grundbestandtheil hingegen, der geschlossene Kern, als unveränderlich gelten muss. In diesem Sinne werden hoffentlich alle weiteren in dieser Richtung gemachten Beobachtungen zur Lösung dieser Frage dienen.

Bemerkung zu den Tabellen S. 518—521. In den vorstehenden Tabellen finden sich die vor einigen Jahren ausgeführten Untersuchungen des Lichtbrechungsvermögens gewisser Substanzen. Das linke Terpenhydrat, linke Terpen aus russischem Terpentinöl und das Isoterpen aus Citronenöl habe ich von Prof. F. Flawitzky erhalten, welchem auch die Bestimmungen der Dichte dieser Substanzen zu verdanken sind. Die Haloidderivate des Aethans habe ich von dem verstorbenen Prof. G. Glynsky erhalten, der ebenfalls die Bestimmungen der Dichte ausgeführt hat. Alle untersuchten Verbindungen sind analysirt worden. Die spectrometrischen Untersuchungen wurden im physikalischen Institut des Prof. R. Colley an der Universität Kasan ausgeführt, da in jener Zeit das chemische Laboratorium noch kein Spectrometer besass.

Ueber die magnetische Circular-Polarisation der Verbindungen im Verhältniss zu deren chemischen Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung und specifischen Gewichte der untersuchten Körper;

von

W. H. Perkin.

(Fortsetzung und Schluss.)¹⁾

Aldehyde.

Acetaldehyd. — Aethyl-Aldehyd.

Dieser Körper (von Hopkin und Williams bezogen) wurde einige Minuten mit Chlorcalcium geschüttelt, davon abfiltrirt und mit Hülfe eines 1 Meter langen Fractionsrohres fractionirt. Das zur Untersuchung verwendete Präparat siedete bei 21—22°. Bestimmungen der Dichte, welche gleich nach der Destillation gemacht wurden, ergaben:

$$d_{\frac{10^{\circ}}{10^{\circ}}} = 0,79509, \quad d_{\frac{13^{\circ}}{13^{\circ}}} = 0,79138, \quad d_{\frac{16^{\circ}}{16^{\circ}}} = 0,78761.$$

Mit frisch destillirtem Aldehyd wurden die folgenden Zahlen für die magnetische Rotation erhalten:

1) Vergl. dies Journ. [2] 31, 481 ff.

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,0°	0,7680	2,380
15,0	0,7679	2,380
15,0	0,7643	2,369
17,5	0,7712	2,400
17,5	0,7679	2,390
18,0	0,7677	2,382
Mittel 16,3	0,7678	2,385

Propionaldehyd.

Diese Substanz wurde kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt, siedete bei 47°—49° corr. und ergab folgendes specifisches Gewicht:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,80648, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,79664.$$

Rossi's¹⁾ Zahlen ergeben: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,806$, die von Pierre und Puchot $d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,7972$ und die von Brühl $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,8129$.

Der frisch destillierte Aldehyd lieferte folgende Zahlen für die magnetische Rotation:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
14,4°	0,8424	3,363
14,4	0,8279	3,305
14,4	0,8375	3,338
14,1	0,8329	3,324
14,1	0,8421	3,361
12,25	0,8357	3,327
12,75	0,8317	3,315
12,75	0,8302	3,309
13,3	0,8394	3,346
Mittel 13,6	0,8355	3,332

Isobutyraldehyd.

Dieser Körper, durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten, wurde schnell mittelst Chlorcalcium getrocknet und fractionirt; er siedete bei 63°—64° corr. und die Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 79.

$$d_{\frac{15}{15}^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,79722, \quad d_{\frac{25}{25}^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,78787.$$

Aus Brühl's Zahlen folgt $d_{\frac{15}{15}^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,7999$.

Magnetische Rotation des Isobutyraldehyds:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,0°	0,8526	4,314
24,0	0,8509	4,315
24,0	0,8507	4,314
14,5	0,8626	4,326
15,5	0,8607	4,321
16,0	0,8628	4,384
Mittel 19,3	0,8567	4,321

Isovaleraldehyd.

Dieser Aldehyd wurde kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt; er siedete bei 92°—94° corr. und besass für Natriumlicht eine bleibende Rotation von + 2° 39' für eine 200 Mm. lange Schicht. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15}{15}^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,80405, \quad d_{\frac{25}{25}^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,79607.$$

Magnetische Rotation des Isovaleraldehyds:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0°	0,9257	5,490
14,0	0,9225	5,476
14,5	0,9225	5,478
12,4	0,9285	5,503
13,0	0,9266	5,495
13,6	0,9238	5,482
Mittel 13,4	0,9249	5,487

Oenanthaldehyd.

Durch Fractionirung gereinigt, siedete derselbe bei 152,2°—153,2° und ergab:

$$d_{\frac{15}{15}^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,82264, \quad d_{\frac{25}{25}^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,81578.$$

Magnetische Rotation des Oenanthaldehyds:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
14,0°	0,9655	7,427
14,8	0,9674	7,447
14,8	0,9681	7,452
15,7	0,9617	7,410
15,8	0,9639	7,426
15,8	0,9609	7,400
16,7	0,9617	7,415
17,5	0,9623	7,426
17,8	0,9597	7,408
19,0	0,9596	7,405
Mittel 16,2	0,9631	7,422

K e t o n e.

Aceton.

Dasselbe wurde mittelst sauren schwefligsauren Natriums gereinigt, zuerst über Chlorcalcium, dann drei Monate lang über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen: es siedete bei 55,6°—55,9°.

Spec. Gewicht: $d_{15^0}^{15^0} = 0,79652$, $d_{25^0}^{25^0} = 0,78669$.

Diese Werthe liegen tiefer als die meisten angegebenen, stimmen aber ziemlich genau mit der von Linnemann gefundenen Zahl: $d_{15^0}^{15^0} = 0,7975$. Thorpe's Beobachtungen für diese Temperatur umgerechnet, ergeben: $d_{15^0}^{15^0} = 0,80244$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,2°	0,8716	3,526
15,2	0,8642	3,496
15,2	0,8699	3,519
15,2	0,8691	3,516
15,2	0,871	3,526
15,2	0,8642	3,496
15,2	0,8699	3,519
15,2	0,8691	3,516
Mittel 15,2	0,8687	3,514

Methylpropylketon.

Dieser Körper, von Kahlbaum bezogen und durch Fractioniren gereinigt, wurde zur völligen Reindarstellung in die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium übergeführt, welche, gut abgesaugt, abgepresst und getrocknet, wieder in ihre Componenten zersetzt wurde. Das von Wasser befreite und destillierte Keton siedete bei 102° corr. Zwei Reihen von Dichte-Bestimmungen wurden ausgeführt; das Produkt II hatte circa drei Monate lang über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer gestanden.

	I.	II.
$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} =$	0,81238	0,81233
$d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} =$	0,80447	0,80423

Frankland und Duppa's Zahlen geben $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,8117$.

Magnetische Rotation des Methylpropylketons:

	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,0°	0,9308	5,484
17,0	0,9335	5,501
18,0	0,9323	5,500
19,0	0,9250	5,462
14,2	0,9410	5,530
14,2	0,9404	5,527
14,8	0,9342	5,494
14,8	0,9348	5,497
Mittel 16,1	0,9340	5,499

Paraldehyd.

Derselbe wurde langsam abgekühlt, bis ungefähr die Hälfte krystallisirt war; die von dem flüssigen Antheil getrennten Krystalle wurden geschmolzen, und demselben Prozesse wie oben nochmals unterworfen:

Spec. Gewicht: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,99925$, $d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,99003$.

Brühl fand Zahlen, die $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,001$ ergaben.

Obiges Präparat siedete bei $103,5^{\circ}$ — $103,7^{\circ}$.

Magnetische Rotation des Paraldehyds:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,3°	0,9079	6,671
16,3	0,9081	6,681
18,0	0,9025	6,642
18,0	0,9049	6,659
18,0	0,9046	6,657
Mittel 17,3	0,9058	6,662

Säuren.

Ameisensäure.

Diese Säure (von Kahlbaum bezogen) schmolz bei 8° und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,2283.$$

Um sie noch weiter zu trocknen, wurde sie mit 10% Phosphorsäureanhydrid behandelt. Letzteres zersetzte einen Theil der Säure und löste sich dann darin auf. Die aus dem Gemisch destillirte Säure siedete bei 101° corr. und besass eine der obigen sehr nahe liegende Dichte, nämlich:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,22734, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,21741.$$

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
19,5	0,7874	1,645
20,0	0,7907	1,653
21,0	0,7948	1,663
22,0	0,8029	1,681
21,0	0,8096	1,694
21,0	0,8036	1,681
21,0	0,8008	1,675
21,0	0,8025	1,679
Mittel 20,8	0,7990	1,671

Essigsäure.

Gewöhnlicher Eisessig wurde auf zweierlei Weise getrocknet; ein Theil wurde mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und dann destillirt: er siedete bei 118°—118,5° corr.

und ergab $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,0568$.

Der zweite Antheil wurde mit circa 10% Phosphor-trichlorür behandelt. Das davon abdestillirte Product durch Fractioniren von dem entstandenen Acetylchlorid getrennt und schliesslich durch Destillation über wasserfreiem essig-saurem Natron von Spuren Salzsäure befreit; diese Säure siedete bei 118°—118,8° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,05704, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,04792.$$

Diese Dichte ist der obigen beinahe gleich: die geringe Erhöhung rührt wahrscheinlich von einer Spur Essigsäure-anhydrids her, welches durch die Wirkung des essigsäuren Natrons auf eine geringe Menge Acethylchlorid gebildet war.

Magnetische Rotation der Essigsäure:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
20,5°	0,8039	2,547
22,0	0,7859	2,493
24,5	0,7918	2,491
22,5	0,8016	2,544
22,5	0,7974	2,531
25,5	0,7970	2,530
18,3	0,8000	2,530
18,3	0,8022	2,537
18,3	0,7983	2,520
Mittel 21,04	0,7976	2,525

Propionsäure.

Diese Säure wurde auch nach den beiden oben beschriebenen Methoden getrocknet. Das mittelst Phosphor-trichlorür getrocknete Product siedete bei 141°—142° corr. und zeigte die Dichte:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,99890, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,99021.$$

Das mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete und fractionirte Präparat siedete bei 141,3° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,99816, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,98957.$$

Dasselbe wurde nochmals mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und wieder fractionirt; es siedete bei derselben Temperatur und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,99833, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,98963.$$

Linnemann¹⁾ fand den Siedepunkt 140,67° und das specif. Gewicht $d_{19^{\circ}}^{19^{\circ}} = 0,9961$, welches auf 15° umgerechnet $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,9996$ ergibt.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
20,0°	0,8452	3,496
21,0	0,8395	3,475
22,5	0,8263	3,426
25,5	0,8304	3,451
18,1	0,8382	3,461
18,1	0,8383	3,462
18,1	0,8406	3,471
20,0	0,8381	3,466
20,0	0,8348	3,453
20,0	0,8376	3,464
Mittel 20,3	0,8369	3,462

Buttersäure.

Diese mittelst Phosphortrichlorür getrocknete Säure siedete bei 161°—163° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,96704, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,95882.$$

Linnemann²⁾ giebt den Siedepunkt 162,3 und die Dichte $d_{14^{\circ}}^{14^{\circ}} = 0,9580$ an, welche auf 15° umgerechnet $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,9572$ ergibt. Brühl³⁾ fand den Siedepunkt 161,5°—162,5° bei 753,2 Mm. und die Dichte $d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0,9587$, oder $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,9655$, also niedriger, als die von mir ermittelte.

Magnetische Rotation der Buttersäure:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 218.

²⁾ Das. 160, 228.

³⁾ Das. 203, 19.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,0°	0,8823	4,472
18,0	0,8811	4,466
18,0	0,8844	4,482
19,9	0,8806	4,471
19,9	0,8800	4,468
Mittel 18,8	0,8817	4,472

Valeriansäure (normale).

Diese Säure wurde aus Propylmalonsäure, welche sich bekanntlich beim Erhitzen in Valeriansäure und Kohlensäure spaltet, dargestellt. Die Operation wurde in einem, mit einem langen Hals versehenen Kölbchen ausgeführt. Das Erhitzen wurde gemässigt, bis die Reaction beendet zu sein schien, dann wurde die Säure überdestillirt. Das Produkt wurde in Kalilauge gelöst und die Lösung gekocht, um etwa vorhandenen Valeriansäureäther zu zersetzen.¹⁾ Die wässrige Lösung des valeriansauren Kaliums wurde mit Salzsäure zersetzt, und die Valeriansäure mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde dann über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Säure ging als farbloses Oel über; nochmals fractionirt siedete sie bei 185,2°—187,2° corr. Phosphorsäureanhydrid konnte nicht zum Trocknen dieser Säure benutzt werden, da es ein wenig darauf einwirkt.

$$\text{Spec. Gewicht: } d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,94462, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,93749.$$

Diese Werthe sind ein wenig niedriger als der von Lieben und Rossi²⁾ erhaltene: 0,9415 bei 20°.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

¹⁾ Die Bildung dieses Aethers hängt mit dem Vorhandensein einer geringen Quantität sauren propylmalonsauren Aethyls in der angewandten Säure zusammen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 48.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,0°	0,9241	5,548
12,2	0,9265	5,547
12,6	0,9266	5,549
13,4	0,9140	5,476
13,4	0,9160	5,489
13,6	0,9183	5,503
13,8	0,9144	5,481
Mittel 13,6	0,9200	5,513

Oenanthsäure. — Heptylsäure.

Diese Säure wurde nach den Angaben Schorlemmer's¹⁾ durch Oxydation des Oenanthols mittelst Chromsäure dargestellt; mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete dieselbe bei 222,5°—223,5° corr.

Spec. Gewicht: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,92298$, $d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,91672$.

Da Anfangs die magnetische Rotation dieser Säure nicht normal zu sein schien, so wurde sie in ihr Barytsalz übergeführt, dieses umkrystallisirt und mit Salzsäure zersetzt. Wieder mit Phosphorsäure getrocknet, destillirte sie bei 222°—222,5° corr. und ergab:

$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,92245$, $d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,91602$.

Die Bestimmungen der magnetischen Rotation dieser Substanz waren sehr schwer auszuführen, wegen ihrer Neigung, Wärmeströmungen zu geben.

Magnetische Rotation der Heptylsäure:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,0°	0,9659	7,537
12,25	0,9653	7,544
11,0	0,9682	7,560
12,0	0,9626	7,522
16,0	0,9618	7,537
21,0	0,9603	7,552
21,25	0,9626	7,570
15,4	0,9679	7,563
15,4	0,9680	7,564

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 170, 141.

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,4	0,9669	7,556
10,4	0,9661	7,540
15,9	0,9658	7,565
10,4	0,9672	7,550
14,1	0,9656	7,555
17,0	0,9639	7,558
Mittel 14,5	0,9652	7,552

Caprylsäure.

Diese (von Kahlbaum bezogene) Säure wurde mehrmals fractionirt, der zwischen 236° und 239° siedende Antheil in das Bariumsalz übergeführt, und aus diesem die Säure mittelst Salzsäure frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung wurde unter vermindertem Drucke destillirt. Bei 338 Mm. siedete die Säure fast constant bei 211° corr. und ging als farbloses Oel über. Beim Abkühlen erstarrte sie zu einer bei 15° schmelzenden krystallinischen Masse. Zincke giebt den Schmelzpunkt der, durch Oxydation des normalen Octylalkohols erhaltenen Säure bei 16,5° an. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,91275, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,90826.$$

Zincke fand etwas höhere Zahlen ($d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,9165$).

Magnetische Rotation der Caprylsäure:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,0°	0,9749	8,543
18,0	0,9752	8,550
18,0	0,9748	8,547
19,3	0,9785	8,586
19,6	0,9748	8,556
19,6	0,9760	8,566
17,0	0,9822	8,606
17,5	0,9774	8,567
20,5	0,9757	8,567
Mittel 18,5	0,9766	8,565

Pelargonsäure. — Nonylsäure.

Diese (von Kahlbaum bezogene) Substanz musste wiederholt fractionirt werden; da sie sich beim Destilliren partiell

534 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

zu zersetzen scheint, wurde sie nicht absolut rein erhalten. Die zu den Messungen benutzte Fraction siedete bei 247°–250° uncorr. Abgekühlt erstarrte sie zu einer bei 10,5° schmelzenden, krystallinischen Masse. Die von Zincke und Franchimont aus Octylcyanid dargestellte Säure schmolz bei 12,5°.

Spec. Gewicht: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,91028$, $d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,90484$.

Zincke und Franchimont's bei 17,5° genommene, auf Wasser von 4° bezogene Dichte giebt $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,9090$, also einen etwas niedrigeren Werth. Wahrscheinlich liegt die richtige Dichte zwischen dem Werth von Zincke und Franchimont und dem meinigen.

Magnetische Rotation der Nonylsäure:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,2°	0,9942	9,594
16,2	0,9915	9,568
16,3	0,9948	9,598
25,5	0,9909	9,615
25,0	0,9872	9,577
Mittel 19,8	0,9917	9,590

Isobuttersäure.

Das zuerst untersuchte Präparat war durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten; mit Phosphortrichlorür getrocknet (siehe Essigsäure), siedete es bei 153°–154° corr. und ergab:

$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,95490$, $d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,94995$.

Da diese Substanz ganz unerwartete magnetische Rotation gab, so lag der Verdacht nahe, dies könne von einer Verunreinigung der Säure herkommen. Daher wurde die Säure aus Dimethylmalonsäure dargestellt, welche, völlig rein und trocken, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen langsam erhitzt wurde, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Die resultirende Isobuttersäure siedete bei 153°–153,5° corr. und ergab:

$$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,95386, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,94567.$$

Diese Säure ergab für die magnetische Rotation Werthe, welche mit denen der gewöhnlichen Säure vollkommen stimmte.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,0°	0,8686	4,452
15,0	0,8706	4,462
17,5	0,8727	4,488
17,5	0,8717	4,478
17,5	0,8719	4,479
17,5	0,8691	4,464
18,3	0,8757	4,501
18,3	0,8759	4,502
18,3	0,8770	4,508
19,5	0,8721	4,487
19,5	0,8662	4,457
19,5	0,8701	4,477
Mittel 17,8	0,8718	4,479

Isovaleriansäure.

Dies war die gewöhnliche, aus Amylalkohol dargestellte Säure. Sie wurde mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 175,5° — 176,5°.

$$\text{Spec. Gewicht: } d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,93355, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,92610.$$

Die bleibende Rotation für das Natrium-Licht betrug 4,07° für eine 200 Mm. lang Schicht. Die Rotation der von Pädler aus seinem activsten Alkohol dargestellte Säure betrug 17,2°. Mein Präparat enthält daher circa 23,6% der activen Säure. Wie andere Forscher schon bemerkt haben, wird die magnetische Rotation von Körpern, die eine bleibende Rotation besitzen, auf der einen Seite von dieser letzten vergrößert, auf der andern verkleinert.

Diese Säure ergab folgende Zahlen für die magnetische Rotation:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,0°	0,9804	5,652
16,0	0,9834	5,670
16,0	0,9824	5,665
17,0	0,9260	5,680
17,0	0,9297	5,658
17,0	0,9189	5,587
17,0	0,9184	5,584
Mittel 16,6	0,9270	5,635

Aether der Fettsäuren.

Ameisensaures Aethyl.

Dieser Aether wurde durch Sättigung eines gut abgekühlten Gemisches von Ameisensäure und Aethylalkohol mit Salzsäuregas dargestellt. Das Produkt wurde, nach 24stündigem Stehen und nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Kühler war mit Eiswasser gefüllt, auch die Vorlage mit Eis abgekühlt. Der Aether destillirte schnell und beinahe frei von Alkohol und Salzsäure über: sobald die Destillation sich verlangsamte, wurde aufgehört. Das Destillat wurde nach mehrtägigem Stehen über wasserfreiem kohlenurem Kali sorgfältigst fractionirt. Es siedete fast constant bei 54° corr.

Eine Dichte-Bestimmung ergab $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,92263$.

Da diese mit den Angaben anderer Forscher nicht stimmte, so wurde der Aether nochmals sehr langsam fractionirt. Der Siedepunkt variirte aber nur um einen kleinen Bruchtheil eines Grades von dem vorigen, und die Dichte blieb dieselbe. Phosphorsäureanhydrid wurde dann langsam eingetragen. Zuerst verursachte jeder Zusatz ein Zischen, bald aber hörte dieses auf, dann wurde destillirt. Das specif. Gewicht stieg auf 0,92542 bei 15°. Der Aether wurde nochmals in gleicher Weise behandelt und destillirt, was wieder eine Erhöhung der Dichte hervorbrachte. Jetzt wurde er wiederholt über Phosphorsäureanhydrid destillirt, bis dieses nicht mehr auf ihn einwirkte. Das Produkt ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,92973, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,91863.$$

Als später dieses Präparat nochmals über Phosphorsäureanhydrid destillirt, und die Dichte mittelst des modificirten Sprengel'schen Rohres bestimmt wurde, ergab es:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,92987, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,91881.$$

Diese letzten Bestimmungen wurden bei der Berechnung der magnetischen Rotation angewandt. Der Siedepunkt blieb während obiger Procedures fast constant $54,2^{\circ}$ corr.

Diese specifischen Gewichte sind höher als die bisher beobachteten. Die von Elsässer¹⁾ angegebenen Werthe ergeben $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,91974$. Kopp fand die Dichte bei 0°

= 0,9447, was umgerechnet $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,9282$ giebt. Dieser

Werth kommt dem obigen am nächsten.

Magnetische Rotation des ameisensauren Aethyls:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,3°	0,8037	3,569
16,5	0,8078	3,579
18,5	0,8044	3,572
18,5	0,8026	3,564
18,5	0,8024	3,363
18,5	0,8010	3,557
20,3	0,8023	3,571
20,3	0,7986	3,554
20,3	0,7977	3,550
Mittel 18,8	0,8023	3,564

Ameisensaures Methyl.

Dieser Aether wurde aus Ameisensäure und Methylalkohol in genau derselben Weise wie die Aethylverbindung dargestellt; er verhielt sich auch wie diese gegen Phosphorsäureanhydrid. Mit letzterem behandelt, bis die Dichte constant geworden, lieferte er folgende Werthe:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,98239, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,96948.$$

¹⁾ Ann. Chem. Phar. 218, 311.

Diese Dichte ist höher, als die bis jetzt angegebenen. Am nächsten kommt ihr die von Grodzki und Krämer, welche bei 15° gleich 0,9797 ist. Elsässer fand für den von ihm untersuchten Körper $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,9776$. Den Siedepunkt dieses Aethers fand ich bei $32^{\circ} - 32,5^{\circ}$ corr.

Magnetische Rotation des ameisensauren Methyls:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,5°	0,7311	2,486
16,5	0,7382	2,510
16,5	0,7823	2,490
Mittel 16,5	0,7335	2,495

Ameisensaures Propyl.

Diese Substanz, durch Sättigen eines Gemisches von Ameisensäure und Propylalkohol mit Salzsäure bereitet, und mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete bei $80,5^{\circ} - 81,5^{\circ}$ corr.

Spec. Gewicht: $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,90989$, $d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,90016$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
21,5°	0,8337	4,512
21,5	0,8303	4,493
21,5	0,8322	4,504
25,0	0,8388	4,556
25,0	0,8388	4,556
25,0	0,8379	4,550
25,0	0,8407	4,566
Mittel 23,4	0,8360	4,534

Essigsäures Aethyl.

Versuche, diesen Aether durch Fractioniren des käuflichen Produktes rein zu erhalten, fielen unbefriedigend aus.

Eine Darstellungsmethode wurde daher gesucht, welche ihn gleich trocken und frei von Alkohol, Aether und anderen

in der Nähe siedenden Körpern liefern sollte. Dies wurde durch Anwendung von Alkohol und überschüssigem Essigsäureanhydrid erreicht, da hier die Produkte nur Essigsäure und Essigäther sein konnten.

Zur Darstellung des letzteren wurde Essigsäureanhydrid nach und nach in siedenden Alkohol, welcher sich in einem mit einem circa 1 M. langen Rohre versehenen Destillirkölbchen befand, zufließen gelassen. Sobald die Reaction vollendet, wurde das Gemisch eine Zeit lang digerirt, dann stärker erwärmt, und die Destillation fortgesetzt bis das im oberen Theile des Halses befindliche Thermometer auf 100° gestiegen war.

Das Destillat wurde im gleichen Apparate fractionirt, wobei man ein zwischen 72° und 78° siedendes Produkt erhielt. Durch weiteres Fractioniren lieferte dieses eine bei 77,5° corr. fast constant siedende Flüssigkeit. Diese erwies sich durch die Analyse als Essigäther.

$$\text{Spec. Gewicht: } d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,90727, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,89685.$$

Der Aether wurde mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, davon abgossen, wieder fractionirt und gab nun folgende Werthe:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,90724, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,89711.$$

Linnemann¹⁾ stellte diesen Körper aus essigsauerm Silber und Jodäthyl dar und beobachtete den Siedepunkt: 77° und $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,9068$.

Die kleine, etwas niedriger (zwischen 72° und 77°) siedende Fraction wird scheinbar durch Absorption einer kleinen Menge Feuchtigkeit aus der Luft verursacht, da deren Siedepunkt nach dem Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid erhöht wird.

¹⁾ Ann. Chem. Phar. 160, 201.

Elsässer hat auch neuerdings die Dichte und Ausdehnung des Essigäthers bestimmt; seine Zahlen ergeben $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,90710$: der Siedepunkt seines Präparats lag bei $77,1^{\circ}$.

Essigäther erträgt das Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid weniger gut als Ameisensäureäther; doch scheint das Destillat vollkommen rein zu sein, obwohl das Anhydrid sich färbt und ein Verlust an Substanz eintritt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation des nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Aethers erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,5°	0,8290	4,475
10,0	0,8317	4,460
10,5	0,8318	4,460
10,5	0,8311	4,456
17,75	0,8255	4,440
17,75	0,8809	4,480
17,75	6,8268	4,459
Mittel 14,5	0,8295	4,462

Acetessigäther.

Derselbe wurde durch Fractioniren, zuerst unter gewöhnlichem, nachher unter vermindertem Drucke gereinigt. Bei 760 Mm. siedete er zwischen 180° — 182° ; unter 330 Mm. bei $152,5^{\circ}$ — 153° (Faden im Dampf). Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,03174, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1,02358.$$

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,5°	0,9333	6,525
13,5	0,9339	6,530
13,5	0,9818	6,515
19,0	0,9230	6,481
19,0	0,9220	6,475
19,0	0,9230	6,481
Mittel 16,25	0,9278	6,501

Essigsäures Methyl.

Dieser Körper wurde aus Essigsäureanhydrid und Methylalkohol, genau wie die Aethylverbindung dargestellt. Die Dichte zweier Präparate wurde bestimmt. Das erstere, bei 56° — $56,5^{\circ}$ corr. siedende ergab:

$$I) \quad d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,93912, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,92788.$$

Das zweite, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und dann destillirt, siedete bei $57,5^{\circ}$ corr. und ergab:

$$II) \quad d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,93975, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,92858.$$

Elsässer's Bestimmungen, nach diesen Temperaturen umgerechnet, ergeben:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,93928, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,92825.$$

Der Berechnung der Resultate wurden die Werthe II) zu Grunde gelegt.

Magnetische Rotation des essigsäuren Methyls:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22°	0,7885	3,361
22	0,7770	3,353
22	0,7772	3,353
Mittel 22	0,7792	3,362

Essigsäures Propyl.

Dasselbe, aus Essigsäureanhydrid und Propylalkohol genau wie der vorige Aether dargestellt, wurde mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und siedete dann bei 102° — 103° corr.

$$\text{Spec. Gewicht: } d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,89331, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,88398.$$

Elsässer fand für sein Produkt eine Dichte, welche umgerechnet, $d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,89373$ ergibt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,0°	0,8660	5,494
17,0	0,8627	5,485
17,6	0,8643	5,498
18,0	0,8592	5,468
18,5	0,8575	5,460
18,0	0,8702	5,509
13,4	0,8649	5,478
18,8	0,8672	5,495
13,2	0,8683	5,498
13,5	0,8626	5,464
13,8	0,8689	5,506
Mittel 15,2	0,8647	5,487

Essigsäures Isobutyl.

Aus Essigsäureanhydrid und Isobutylalkohol dargestellt, siedete dieser Aether bei 117° corr.; sein specif. Gewicht ist:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87743, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,86885.$$

Elsässer's Bestimmungen ergeben $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87769$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,5°	0,9072	6,628
10,5	0,9076	6,631
9,8	0,9083	6,620
9,0	0,9041	6,602
10,0	0,9070	6,629
10,0	0,9068	6,628
Mittel 10,0	0,9065	6,623

Essigsäures Octyl.

Dieser Aether wurde aus reinem Octylalkohol und überschüssigem Essigsäureanhydrid durch Erhitzen dargestellt. Das Fractioniren des Productes wurde bei vermindertem Luftdrucke (250 Mm.) ausgeführt. Unter diesem Drucke siedet der Aether bei 211,25°—212° (Faden im Dampf). Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87443, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,86776.$$

Magnetische Rotation des essigsäuren Octyls:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,4°	0,9722	10,828
16,0	0,9704	10,612
16,8	0,9692	10,564
Mittel 16,1	0,9686	10,801

Propionsäures Aethyl.

Diese mit Phosphorsäure getrocknete, dann fractionirte Verbindung siedete bei 99,5°—99,8° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,89579, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,88628.$$

Linnemann¹⁾ beobachtete $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,8973$. Elsässer erhielt den Werth: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,89669$. Die niedrigeren Zahlen liegen wahrscheinlich der Wahrheit am nächsten.

Dieser Aether gab folgende Zahlen für die magnetische Rotation:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,5°	0,8586	5,440
17,5	0,8588	5,447
15,0	0,8640	5,466
15,0	0,8634	5,461
15,0	0,8599	5,440
15,0	0,8625	5,456
Mittel 15,7	0,8612	5,452

Essigsäures Cetyl.

Dieser Körper wurde durch dreitägiges Kochen eines Gemisches von Cetylalkohol und überschüssigem Essigsäureanhydrid dargestellt; nach Abdestilliren des grössten Theiles der gebildeten Essigsäure sowie des überschüssigen Anhydrids wurde der oberhalb 200° gebliebene Rückstand unter vermindertem Luftdrucke fractionirt. Der unter 190 Mm. bei 277°—278° siedende Antheil wurde zur Untersuchung verwendet. Noch bei diesem Drucke scheint eine geringe Zersetzung stattzufinden. Dieser Aether schmilzt bei 18,5°. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 220.

$$d_{21^{\circ}}^{21^{\circ}} = 0,86404, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,86120.$$

Magnetische Rotation des essigsäuren Cetyls:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,0°	1,0262	18,755
21,0	1,0271	18,755
20,0	1,0280	18,757
19,0	1,0306	18,789
20,0	1,0290	18,774
20,5	1,0298	18,797
21,0	1,0292	18,793
22,0	1,0264	18,758
Mittel 20,7	1,0283	18,772

Propionsäures Propyl.

Dieser mehrmals mit Phosphorsäureanhydrid behandelte und fractionirte Aether siedete bei 122°—123° und ergab:

	I	II	Mittel
$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}}$	0,88696	0,88673	0,88684
$d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}}$	0,87812	0,87800	0,87806

Linnemann's¹⁾ Dichtebestimmung, für diese Temperatur umgerechnet, ergibt $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,8868$; der von Elsässer²⁾ bestimmte Werth für die gleiche Temperatur ist 0,88844.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,0°	0,8824	6,425
18,0	0,8806	6,418
18,0	0,8815	6,425
18,0	0,8800	6,414
21,5	0,8774	6,417
21,5	0,8779	6,421
24,0	0,8790	6,446
25,0	0,8763	6,432
25,0	0,8796	6,456
25,0	0,8769	6,436
Mittel 21,3	0,8792	6,429

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 31.

²⁾ Das. 218, 321.

Propionsaures Isopropyl.

Diese Verbindung, durch Sättigen eines Gemisches von Dimethylcarbinol (Isopropylalkohol) und Propionsäure mit Salzsäure dargestellt, nach dem Waschen mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, und fractionirt, siedete bei 109,5°—110,5° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87172, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,86262.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,0°	0,8912	6,609
18,0	0,8889	6,593
11,0	0,8966	6,601
11,5	0,8924	6,573
12,0	0,8936	6,587
12,5	0,8954	6,608
13,0	0,8918	6,580
14,0	0,8951	6,609
13,8	6,8925	6,588
14,1	0,8952	6,612
14,4	0,8920	6,590
Mittel 13,85	0,8932	6,595

Buttersaures Aethyl.

Dieser Aether, durch Sättigen eines Gemisches von Buttersäure und Alkohol mit Salzsäure erhalten, wurde mehrmals fractionirt, und der bei 121°—121,5° corr. siedende Antheil zur Untersuchung verwendet.

Elsässer giebt den Siedepunkt bei 119° an und Linne-
mann¹⁾ bei 121,1°.

Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,88493, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,87615.$$

Elsässer's umgerechnete Bestimmungen liefern:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,88481.$$

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 116, 33.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 32.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,0°	0,8849	6,457
18,0	0,8855	6,468
18,0	0,8840	6,457
18,0	0,8878	6,458
18,0	0,8877	6,452
18,0	0,8915	6,479
18,0	0,8925	6,486
18,8	0,8911	6,514
18,8	0,8917	6,518
18,8	0,8874	6,487
Mittel 16,1	0,8884	6,477

Buttersaures Methyl.

Dieser Körper wurde ähnlich dem vorigen dargestellt. Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt, siedete er bei 102°—103° corr. Krämer und Grodzki¹⁾ geben den Siedepunkt bei 102,5°—103,5° an. Elsässer²⁾ bei 102,3°.

Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,90365, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,89452.$$

Elsässer's Bestimmungen ergaben $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,90427$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,4°	0,8577	5,386
16,4	0,8588	5,393
16,4	0,8569	5,381
Mittel 16,4	0,8578	5,387

Isobuttersaures Aethyl.

Dieser durch Sättigen eines Gemisches von Isobuttersäure (durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten) und Aethylalkohol mit Salzsäure gewonnene Körper, wurde

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1358.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 313.

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 547

nach dem Waschen mit wasserfreiem kohlsaurem Kali gut getrocknet, und oftmals fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 110°—110,6° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87580, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,86695.$$

Elsässer giebt den Siedepunkt bei 110,1° an; seine Dichte-Bestimmung umgerechnet, ergibt $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87568$.

Die für die magnetische Rotation erhaltenen Zahlen sind:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
24,0°	0,8732	6,484
24,8	0,8726	6,485
25,5	0,8671	6,449
18,8	0,8799	6,500
18,8	0,8773	6,480
18,8	0,8770	6,478
Mittel 21,8	0,8745	6,479

Isovaleriansaures Aethyl.

Diese Verbindung, durch Sättigen eines Gemisches von Aethylalkohol und Isovaleriansäure (aus gewöhnlichem Amylalkohol) mit Salzsäure erhalten, siedete nach mehrmaligem Fractioniren bei 135°—135,25° corr. Zwei Reihen Dichte-Bestimmungen, beide mit demselben Präparat, wurden ausgeführt, aber das letztere war vor der zweiten Reihe nochmals mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und fractionirt:

	I	II	Mittel
$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87139$	0,87139	0,87136	0,87136
$d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,86321$	0,86321	0,86312	0,86316

Elsässer's Präparat siedete bei 134,3° und ergab: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87262$. Pierre und Puchot geben den Siedepunkt bei 135,5° an.

Die bleibende Rotation meines Präparates betrug für die D-Linie + 6,2° für eine 200° lange Schicht ($t = 15^{\circ}$). Die höchste beobachtete Rotation des Aethyläthers der activen

Säure ist die von Pierre und Puchot¹⁾ angegebene, die $[\alpha]_D = 1,50^\circ$ beträgt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,0°	0,9171	7,623
18,0	0,9167	7,619
15,0	0,9205	7,630
19,5	0,9130	7,600
19,5	0,9143	7,605
Mittel 18,0	0,9163	7,615

Capronsaures Aethyl.

Die zur Darstellung dieses Aethers angewandte Säure (von Kahlbaum bezogen, und durch Gährung dargestellt), wurde durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure ätherificirt. Die ätherische Lösung wurde mittelst Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand mehrmals fractionirt. Die untersuchte Substanz siedete bei $166,5^\circ$ — $168,5^\circ$ (Faden im Dampf). Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^\circ}^{15^\circ} = 0,87716, \quad d_{25^\circ}^{25^\circ} = 0,86961.$$

Magnetische Rotation:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,0°	0,9349	8,535
16,0	0,9298	8,488
16,0	0,9389	8,524
18,8	0,9292	8,503
18,8	0,9317	8,526
18,8	0,9265	8,478
Mittel 17,4	0,9310	8,509

Heptyl- oder Oenanthylsaures Aethyl.

Von dieser ähnlich der vorigen dargestellten Substanz wurden zwei Präparate untersucht. I siedete bei 187° — 188° corr., II bei $187,5^\circ$ — $189,5^\circ$ corr. Ihr spezifisches Gewicht betrug:

¹⁾ Compt. rend. 76, 1332.

	I	II
$d \frac{15^\circ}{15^\circ} =$	0,87163	0,87199
$d \frac{25^\circ}{25^\circ} =$	0,86477	0,86487

Eine grosse Anzahl Messungen der magnetischen Rotation dieser Substanz wurden ausgeführt, da die Resultate durch Wärmeströmungen in Folge kleiner Temperaturschwankungen beeinflusst werden.

Magnetische Rotation:

	<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,7°	0,9524	9,578
	12,5	0,9476	9,520
	12,5	0,9474	9,517
	12,5	0,9488	9,581
	13,0	0,9496	9,541
	13,0	0,9520	9,568
	13,5	0,9446	9,498
	13,5	0,9459	9,511
	16,0	0,9468	9,542
	16,5	0,9472	9,546
	17,8	0,9491	9,576
	17,8	0,9447	9,532
	17,8	0,9470	9,554
	17,8	0,9489	9,574
Mittel	14,9	0,9480	9,541

Nonyl- oder Pelargonsaures Aethyl.

Dieser aus der untersuchten und schon beschriebenen Säure (s. 533) dargestellt, siedete bei 226°—228° (Faden im Dampf).

Spec. Gewicht desselben: $d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,87033$, $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 0,86407$.

Zincke und Franchimont fanden eine Dichte, welche, wenn sie auf Wasser von 4° bezogen war, $d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,8682$ ergeben würde. Der wahre Werth liegt wahrscheinlich zwischen diesem und dem meinigen.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,9°	0,9655	11,554
17,9	0,9657	11,555
16,9	0,9745	11,586
18,9	0,9737	11,602
18,9	0,9721	11,582
18,9	0,9695	11,551
Mittel 18,2	0,9701	11,571

Oenanthyl- oder Heptylsaures Heptyl.

Da die Methode von Cross¹⁾, welcher diesen Aether durch Einwirkung von Jodäthyl auf oenanthylsaures Silber darstellte, sehr umständlich ist, so wurde eine andere versucht: Ein Gemisch von Heptylalkohol mit etwas mehr als der berechneten Menge Heptylsäure wurde, mit Salzsäure gesättigt, in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Dem Produkt wurde mit Aether nach Zusatz von Wasser und von kohlenurem Natron das heptylsaure Heptyl entzogen, der über wasserfreiem kohlenurem Kali getrocknete Aether abdestillirt, und der Rückstand fractionirt. Ein grosser Theil des Produkts ging bei 276°—278° (Faden im Dampf) über. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15^\circ}{15^\circ}} = 0,86522, \quad d_{\frac{25^\circ}{25^\circ}} = 0,85933.$$

Cross giebt den Siedepunkt bei 270°—272° an, sagt aber nicht, ob der Faden ganz im Dampf gewesen ist, auch giebt er ein höheres spec. Gewicht: 0,870 bei 16° an.

Die magnetische Rotation dieses Körpers war wegen der Wärmeströmungen, die bei geringer Temperaturänderung leicht zu Stande kamen, sehr schwierig zu bestimmen:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
11,0°	1,0058	14,685
12,0	1,0022	14,643
12,0	1,0050	14,683
12,8	1,0012	14,635
13,0	1,0023	14,653
13,0	1,0022	14,651
14,5	1,0009	14,649
14,5	1,0006	14,644
14,9	1,0024	14,675
16,1	0,9989	14,636
17,0	0,9994	14,653
Mittel 13,6	1,0019	14,655

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 82, 127.

Mehrwertlige Alkohole und ihre Derivate.

Aethylenhydrat — Glycol.

Dieser Körper wurde aus seinem Monoacetat durch Behandeln mit Baryt dargestellt; wiederholt fractionirt siedete er bei 196°—199° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,11678, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,11208.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,5°	0,9569	2,949
13,5	0,9537	2,939
13,5	0,9559	2,946
15,5	0,9545	2,944
16,0	0,9526	2,939
16,5	0,9528	2,940
17,0	0,9527	2,941
Mittel 15,1	0,9542	2,948

Essigsäures Glycol — Aethylenacetat.

Zunächst wurde das Monoacetat des Glycols nach Atkinson's¹⁾ Methode durch Erhitzen eines Gemisches von Aethylenbromid, essigsäurem Kali und Alkohol bei 100° (im Rohr) dargestellt. Nach Destilliren des Produktes, mehrstündigem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und mehrmaligem Fractioniren, siedete das Diacetat bei 190°—190,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,11076, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,10183.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0°	0,9918	6,501
13,0	0,8888	6,476
13,0	0,8864	6,463
14,8	0,8807	6,430
15,2	0,8810	6,434
15,6	0,8834	6,453
25,0	0,8756	6,445
26,0	0,8756	6,450
26,0	0,8722	6,432
Mittel 18,0	0,8717	6,454

¹⁾ Phil. Mag. [4] 16, 433.

Propionsaures Glycol — Aethylenpropionat.

Dieser durch mehrtägiges Kochen von Glycol und Propionsäureanhydrid und Fractioniren des Productes erhaltene Aether siedete bei 210,5°—212° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,05440, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,04566.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,0°	0,9111	8,345
15,0	0,9134	8,365
15,0	0,9101	8,336
27,0	0,8973	8,308
27,5	0,8930	8,272
27,5	0,8942	8,284
Mittel 21,2	0,9032	8,318

Pinakon.

Diese Substanz wurde durch sorgfältige Destillation des von Kahlbaum bezogenen Hydrates dargestellt. Man darf die Destillation desselben nicht zu schnell ausführen, da sonst leicht etwas des condensirten Wassers in die siedende Flüssigkeit zurückfließt. Das wasserfreie Pinakon siedete constant bei 170° corr. Da es sich lange Zeit im Zustande der Ueberschmelzung hält, so kann seine Dichte bei Temperaturen unter seinem Schmelzpunkt bestimmt werden. Folgende Resultate wurden erhalten:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,96718, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,96087.$$

Magnetische Rotation des Pinakons:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,0°	1,0721	7,311
22,0	1,0618	7,230
22,0	1,0712	7,294
22,0	1,0608	7,224
22,0	1,0660	7,259
22,0	1,0639	7,245
21,0	1,0633	7,236
21,0	1,0617	7,225
26,5	1,0564	7,215
26,5	1,0601	7,240
26,5	1,0567	7,217
Mittel 23,0	1,0631	7,245

Dimethylacetal — Aethylidendimethyläther.

Dieser von Kahlbaum bezogene, mit wasserfreiem kohlen-saurem Kali getrocknete und dann fractionirte Körper siedete bei 64° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,85739, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,84764.$$

Folgende Zahlen wurden für seine magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,0°	0,7858	4,620
13,0	0,8036	4,675
13,4	0,7963	4,635
13,8	0,8001	4,659
Mittel 15,5	0,7965	4,647

Acetal — Aethylidendiäthyläther.

Mit wasserfreiem kohlen-saurem Kali getrocknet, siedete dieser Körper bei 104°—104,1° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,83187, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,82334.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
21,8°	0,8767	6,957
13,7	0,8836	6,973
14,2	0,8836	6,977
14,8	0,8816	6,964
Mittel 16,1	0,8814	6,968

Glycerin.

Diese durch Destillation wasserfrei erhaltene Substanz siedete bei 290°—290,5° corr. fast ohne Zersetzung. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,26241, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,25881.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,3°	1,0155	4,112
15,3	1,0166	4,116
15,3	1,0144	4,107
16,5	1,0167	4,118
16,5	1,0169	4,119
17,2	1,0101	4,092
Mittel 16,0	1,0150	4,111

Aether der zweibasischen Säuren.

Oxalsaures Aethyl.

Das angewandte Präparat siedete bei 185° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,08563, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,07609.$$

Kopp fand für die Dichte $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,0856$, und Brühl $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,0858$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,5°	0,8929	6,664
13,5	0,8919	6,656
11,0	0,8911	6,636
11,0	0,8965	6,677
15,0	0,8880	6,636
Mittel 12,8	0,8921	6,654

Malonsaures Aethyl.

Dieser, von Kahlbaum bezogene und sorgfältig fractionirte Körper siedete bei 197,7°—198,2° corr. und ergab

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,06104, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,05248.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
8,0°	0,8883	7,400
8,0	0,8907	7,420
8,0	0,8951	7,456
9,0	0,8907	7,425
14,0	0,8837	7,404
16,5	0,8845	7,418
17,0	0,8810	7,392
17,0	0,8826	7,406
17,0	0,8827	7,407
17,0	0,8831	7,409
19,0	0,8759	7,378
19,0	0,8791	7,405
Mittel 14,1	0,8848	7,410

Malonsaures Methyl.

Derselbe wurde durch Sättigen eines Gemisches von Malonsäure und Methylalkohol mit Salzsäure bereitet.

Nach etwa 24 Stunden wurde Wasser zugesetzt, und die ölige Schicht mit Aether aufgenommen. Letztere durch Waschen mit einer Sodalösung von Säure befreit und über wasserfreiem kohlen saurem Kali getrocknet, lieferte den gesuchten Aether. Fast alle der folgenden Aetherarten wurde auf ähnliche Weise dargestellt.

Das malonsaure Methyl siedete bei 181,5° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,16028, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,15110.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,0°	0,8318	5,270
18,0	0,8336	5,282
18,0	0,8314	5,268
16,2	0,8331	5,271
16,2	0,8367	5,292
16,2	0,8370	5,296
Mittel 17,1	0,8339	5,280

Substitutions-Produkte des Aethylmalonats.

Anfangs wurden diese Verbindungen nach der von Conrad¹⁾ beschriebenen Methode dargestellt, und einfach durch Fractioniren gereinigt. Jedoch erwies sich diese Reinigung als nicht genügend, da sich Nebenprodukte in Folge einer partiellen Verseifung eines Theils des Malonsäureäthers durch Natriumäthylat bilden. Die so erzeugte salzartige Verbindung wirkt auf die vorhandenen Jodide ein, so dass entsprechende Aether entstehen. Gewöhnlich ist auch eine kleine Menge eines, durch Fractioniren nicht zu entfernenden jodhaltigen Körpers vorhanden. Meist wurden daher die nach Conrad's Methode dargestellten Körper verseift, die Säure gereinigt und wieder ätherificirt. Langes Sieden dieser Verbindungen ist schädlich, man fractionirt sie daher am besten unter vermindertem Drucke.



Um diese Verbindung zu erhalten, wurde Malonsäureäther wie gewöhnlich mit Natriumäthylat und Jodmethyl behandelt. Das Produkt wurde fractionirt und ergab:

$$d_{15}^{15} = 1,02865.$$

Die durch Verseifung daraus gewonnene Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Tuch gut gepresst und dann ätherificirt.

So gereinigt siedete der Aether bei 198,5°—199,5° corr. und hatte ein merklich geringeres specifisches Gewicht als das zuerst untersuchte Produkt:

$$d_{15}^{15} = 1,02132, \quad d_{25}^{25} = 1,01295.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 129.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
19,2°	0,8761	8,321
19,2	0,8750	8,311
19,2	0,8781	8,339
16,3	0,8802	8,340
16,3	0,8786	8,325
16,3	0,8780	8,320
Mittel 17,7	0,8777	8,326

Dimethylmalonsaures Aethyl: $C(CH_3)_2 \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$.

Diese Verbindung wurde nach der Conrad'schen Methode dargestellt, dann destillirt, verseift, und die Dimethylmalonsäure abgeschieden und gereinigt. Die Säure wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb, und dann ätherificirt. Der so gereinigte Aether siedete bei 196,2—196,7° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,00153, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,99356.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,5°	0,8925	9,274
12,3	0,8912	9,275
12,3	0,8910	9,273
12,7	0,8929	9,295
12,7	0,8882	9,246
18,5	0,8906	9,276
14,2	0,8925	9,301
14,5	0,8890	9,267
18,5	0,8847	9,251
18,5	0,8850	9,255
18,5	0,8836	9,238
Mittel 14,4	0,8892	9,268

Aethylmalonsaures Aethyl: $CH(C_2H_5) \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$.

Nach den Angaben von Conrad¹⁾ dargestellt, siedete dieser Aether bei 209,5°—211,5° und ergab: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,01395$.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 134.

Die daraus durch Verseifen erhaltene Säure wurde in das Calciumsalz übergeführt, welches, trocken in Alkohol suspendirt, mittelst Salzsäure ätherificirt wurde. Das so erhaltene Produkt siedete bei 209,5°—210,5° corr. und die Dichte-Bestimmungen ergaben:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 1,01235, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 1,00441.$$

Magnetische Rotation des Aethylmalonsäureäthers:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol Rotation.
13,2°	0,9057	9,330
13,5	0,9019	9,291
13,8	0,9010	9,287
14,1	0,8996	9,274
14,1	0,8990	9,269
14,1	0,9020	9,299
14,1	0,9035	9,315
16,5	0,8959	9,254
16,5	0,8931	9,225
16,5	0,8956	9,251
17,0	0,8975	9,260
17,4	0,8963	9,249
17,6	8,8964	9,252
18,0	0,8955	9,246
Mittel 15,5	0,8983	9,272

Diäthylmalonsaures Aethyl.

Dieser nach der Angabe Conrad's¹⁾ dargestellte Aether wurde unter vermindertem Drucke fractionirt. Der unter 330 Mm. bei 195°—198° übergehende Theil wurde nochmals unter gewöhnlichem Luftdrucke fractionirt, und die bei 230°—230,5° siedende Fraction zur Untersuchung verwendet. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,99167, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,98441.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 138.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,6°	0,9280	11,251
17,6	0,9178	11,127
17,6	0,9232	11,193
17,6	0,9235	11,196
20,5	0,9226	11,210
20,5	0,9232	11,216
20,5	0,9205	11,184
Mittel 18,8	0,9227	11,197

Propylmalonsaures Aethyl.

Nach der Conrad'schen Methode dargestellt, siedete dieser Aether bei 221°—224° (uncorr.) und ergab: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,9955$.

Er wurde durch Verseifen, Ueberführen der Säure in das Calciumsalz und Aetherificirung der daraus abgeschiedenen Säure gereinigt. Unter 330 Mm. Druck siedete der Haupttheil bei 193,5—194,5° (Faden im Dampf). Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,99309, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,98541.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
12,8°	0,9226	10,408
12,8	0,9195	10,374
12,8	0,9185	10,362
13,5	0,9199	10,383
13,5	0,9185	10,367
13,5	0,9206	10,391
13,5	0,9225	10,413
18,0	0,9145	10,358
18,0	0,9142	10,355
18,0	0,9148	10,361
19,4	0,9114	10,335
24,5	0,9117	10,379
25,0	0,9056	10,313
25,0	0,9122	10,389
25,5	0,9091	70,357
Mittel 18,1	0,9152	10,367

Isopropylmalonsaures Aethyl.

Diese aus Malonsäureäther, Natriumäthylat und Isopropyljodid dargestellte Substanz siedete bei 216,5°–217,5° corr. und ergab $d_{15}^{15^{\circ}} = 0,99908$. Wie der vorige Körper gereinigt, destillirte dieser Aether unter einem Drucke von 330 Mm. bei 188°–188,5° (Faden im Dampf). Bestimmungen des specifischen Gewichts ergaben:

$$d_{15}^{15^{\circ}} = 0,99271, \quad d_{25}^{25^{\circ}} = 0,98521.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,8°	0,9265	10,485
17,0	0,9245	10,467
17,5	0,9236	10,461
18,5	0,9252	10,486
22,75	0,9193	10,454
14,2	0,9292	10,498
14,2	0,9285	10,490
15,0	0,9340	10,517
16,8	0,9257	10,479
Mittel 16,9	0,9267	10,482

Bernsteinsaures Aethyl.

Durch Sättigen eines Gemisches von Bernsteinsäure und Alkohol mit Salzsäure erhalten, siedete dieser Aether bei 216,5° corr. und ergab:

$$d_{15}^{15^{\circ}} = 1,04645, \quad d_{25}^{25^{\circ}} = 1,03832.$$

Magnetische Rotation des Bernsteinsäureäthers:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,5°	0,9043	8,376
18,5	0,9041	8,373
19,5	0,9022	8,363
19,5	0,9026	8,366
19,5	0,9075	8,412
19,5	0,9013	8,355
19,4	0,9062	8,400
14,5	0,9084	8,388
14,5	0,9081	8,385
14,5	0,9080	8,384
Mittel 17,8	0,9063	8,380

Bernsteinsaures Methyl.

Analog dem Aethyläther dargestellt, siedete dieser Körper bei 195,25° corr. Der Schmelzpunkt liegt nach den Lehrbüchern bei 20°, ich fand ihn bei 18,5°; der Aether bleibt aber bei weit niedrigerer Temperatur noch lange Zeit flüssig. Einmal blieb er 14 Tage unterhalb seines Schmelzpunktes flüssig, bei 15°. Die Einführung des Thermometers verursachte sehr bald Erstarren zu einer schönen Krystallmasse. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,12611, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,11718.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,0°	0,8590	6,202
18,0	0,8666	6,257
18,0	0,8609	6,216
18,5	0,8641	6,242
18,5	0,8643	6,243
Mittel 18,3	0,8640	6,232

Brenzweinsäures Aethyl.

Dieser, dem vorigen ähnlich dargestellte Aether siedete bei 217,5°—218,5° corr. und hatte das spezifische Gewicht:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,01885, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,01126.$$

Magnetische Rotation des Brenzweinsäureäthers:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,5°	0,9084	9,336
18,5	0,9079	9,332
18,5	0,9076	9,328
17,9	0,9130	9,380
17,0	0,9087	9,329
17,5	0,9069	9,316
14,0	0,9175	9,398
17,5	0,9118	9,364
17,8	0,9083	9,330
16,0	0,9115	9,350
17,5	0,9118	9,364
18,0	0,9085	9,334
Mittel 17,4	0,9102	9,347

Acetylbernsteinsaures Aethyl.

Das zur Untersuchung dienende Präparat wurde mir von Dr. Thorne überlassen; es war durch Wechselwirkung von Monochloressigäther und Natracetessigäther dargestellt und siedete bei 239°—240° (Faden im Dampf) unter 300 Mm. Druck. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,08809, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,08049.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
21,5°	0,9389	10,402
21,5	0,9297	10,300
23,5	0,9324	10,337
23,5	0,9327	10,341
23,5	0,9324	10,337
Mittel 22,7	0,9332	10,343

Korksaures Aethyl.

Die zur Darstellung desselben angewandte Säure (von Schuchardt bezogen) wurde „mittelst Alkohol und Salzsäure ätherificirt; das Produkt siedete unter gewöhnlichem Luftdrucke bei 282°—286°. Wegen theilweiser Zersetzung wurde es unter vermindertem Drucke fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 251°—253° (Faden im Dampf) unter 320 Mm. Druck. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,98519, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,97826.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,5°	0,9591	12,461
17,5	0,9562	12,425
17,5	0,9594	12,465
11,0	0,9647	12,478
11,0	0,9655	12,488
11,6	0,9622	12,450
11,6	0,9650	12,458
Mittel 14,0	0,9617	12,461

Sebacinsaures Aethyl.

Die Sebacinsäure (von Kahlbaum bezogen) wurde wie die Korksäure ätherificirt. Das angewandte Präparat siedete bei 307°—308° corr. und hatte das specifische Gewicht:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,96824, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,96049.$$

Das Messen der magnetischen Rotation dieser Substanz liess sich wegen Wärmeströmungen sehr schwierig ausführen.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,7°	0,9790	14,444
11,3	0,9826	14,505
11,3	0,9807	14,477
14,1	0,9793	14,488
14,5	0,9806	14,511
14,6	0,9806	14,512
14,6	0,9811	14,520
15,2	0,9789	14,495
15,5	0,9787	14,495
15,5	0,9793	14,504
15,5	0,9807	14,524
15,0	0,9777	14,474
Mittel 14,0	0,9799	14,496

Bernsteinsaures Isobutyl.

Ein Gemisch von Isobutylalkohol und Bernsteinsäure wurde mit Salzsäure gesättigt und einige Zeit stehen gelassen. Da ein Theil der Säure unverändert blieb, so wurde das Gemisch täglich ein oder zwei Mal erwärmt, und durch öftere Wiederholung dieses Processes die Säure vollständig ätherificirt. Nach Zusatz von Wasser wurde die ölige Schicht mit kohlenurem Natron gewaschen, getrocknet und destillirt. Nach dem Fractioniren siedete der Aether bei 264,75°—265,75° corr.

Spec. Gewicht desselben: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,97374, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,96670.$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0°	0,9706	12,718
13,8	0,9661	12,667
13,8	0,9691	12,706
14,8	0,9664	12,680
14,8	0,9698	12,724
14,8	0,9702	12,730
15,7	0,9673	12,700
15,7	0,9696	12,732
Mittel 14,5	0,9686	12,707

Alkylen-Bromide.

Methylenbromid.

Die Darstellung dieses Körpers wurde zuerst durch Erhitzen eines Gemisches von Methyljodid und Brom auf 230° versucht, jedoch war es unmöglich, das Methylenbromid auf diese Weise genügend rein zu erhalten. Die ursprüngliche Methode Butlerow's: Behandeln von unter Wasser befindlichem Methylenjodid mit Brom wurde daher angewandt. Die von Henry¹⁾ neuerdings veröffentlichten Vorschriften wurden eingehalten. Um alles Jod zu entfernen, wurde das Produkt nochmals mit wenig Brom behandelt, dann mit wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknet, und sorgfältig fractionirt, wozu ein langes Fractionsrohr diente. Das so erhaltene Präparat siedete bei 96,5°—98,5° (corr.) und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,49922, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 2,47849.$$

Da diese Zahlen von denen Henry's — bei 0°, 2,4930 (oder ca. $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,4417$) — stark abweichen, so wurde die Substanz nochmals fractionirt und über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Der zwischen 96,5°—97,5° corr. siedende Antheil wurde zur Untersuchung angewandt und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,49850, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 2,47745.$$

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 30, 267.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,0°	2,1024	8,141
16,5	2,1040	8,148
17,0	2,1035	8,152
18,0	2,1006	8,145
14,5	2,0827	8,054
14,5	2,0847	8,059
14,5	2,0867	8,070
Mittel 15,9	2,0949	8,110

Aethylenbromid.

Das aus Alkohol und Schwefelsäure mittelst Brom auf bekannte Weise erhaltene Aethylenbromid wurde, um es noch weiter zu reinigen, sehr langsam abgekühlt, bis ungefähr die Hälfte erstarrt war, und sodann der krystallinische Theil gut abgepresst. Die Krystalle wurden dann geschmolzen, und die resultirende Flüssigkeit noch zweimal in obiger Weise behandelt. Die Krystalle schmolzen bei 8,2°—8,4°. Die Substanz wurde schliesslich mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Drei verschiedene Präparate wurden untersucht, zwei von eigener Darstellung, das dritte durch Reinigung des von Kahlbaum bezogenen Bromids erhalten. Die folgenden specifischen Gewichte wurden beobachtet:

	I	II	III
$d_{15}^{15} =$	2,16061	2,16681	2,17507.

Daraus erhellt, dass diese Präparate nicht identisch sind.

Beim Destilliren des krystallisirten Bromids ging anfangs eine sehr kleine Quantität Wasser über, die Temperatur stieg dann, und beinahe alles destillirte zwischen 130° und 131,5° über. Da das Bromid sich beim Kochen mit Phosphorsäureanhydrid nicht zersetzte, so wurde es davon abdestillirt. Die zwischen 130,5° und 131,5° siedende Fraction wurde besonders aufgefangen. Die Temperatur blieb dann bei 131,5° fast constant, und ca. ein Drittel des ursprünglichen Quantums ging bei dieser Temperatur über. Die Dichte-Bestimmungen der zwei Fractionen ergaben:

I	II
130,5°—131,5°	131,5°
$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,17334$	2,18891.

Auffallend gross ist die Differenz der Dichte zweier so nahe liegender Fractionen. Fraction II wurde nochmals über Phosphorsäureanhydrid destillirt; nur wenig kam unterhalb 131,5° über; der Rest siedete zwischen 131,5°—131,75° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,18934, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 2,17271.$$

Die aus Kahlbaum's Präparat erhaltenen Krystalle wurden ebenfalls mit Phosphorsäureanhydrid fractionirt. Der grösste Theil destillirte bei 131,3°—131,5° und hatte das specifische Gewicht: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,18802$.

Die zwei letzten Fractionen wurden dann gemischt und ohne Zusatz von Phosphorsäureanhydrid fractionirt. Der Siedepunkt stieg bald auf 131,5° und der Haupttheil ging zwischen 131,5° und 131,6° über. Die Bestimmungen dieses Produktes ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,18859, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 2,17197.$$

Das Mittel aus den specifischen Gewichten der drei letzten Fractionen wird sehr nahe die wahre Dichte des Aethylenbromids sein:

I . . .	$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,18891$
II . . .	" 2,18934
III . . .	" 2,18859
Mittel "	2,18895

Diese Dichte (2,18844 bei 10°) liegt der von Reboul gefundenen (2,198 bei 10°) sehr nahe, aber höher als die von Thorpe ermittelte.

Die das Aethylenbromid verunreinigenden Produkte wurden nicht untersucht.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation des Aethylenbromids erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
12,0°	2,0325	9,678
12,0	2,0291	9,662
18,0	2,0257	9,686
18,0	2,0336	9,727
18,1	2,0396	9,719
13,1	2,0376	9,709
13,1	2,0304	9,676
17,2	2,0319	9,717
17,5	2,0298	9,707
17,8	2,0314	9,715
Mittel 15,2	2,0322	9,700

Aethylidenbromid — Methylmethylenbromid.

Dieser Körper wurde durch die Einwirkung von $\text{PCl}_3, \text{Br}_2$ auf Paraldehyd erhalten. Da bei Zusatz des Paraldehds zum Trichlorobromid eine sehr energische Einwirkung entsteht, so müssen kleine Portionen desselben zugegeben werden. Das Gemisch wurde allmählig mit Wasser versetzt und geschüttelt, um das entstandene Oxychlorid zu zersetzen. Das die Augen reizende Oel wurde mit Wasserdampf destillirt, das Oel vom Wasser getrennt, getrocknet und wiederholt destillirt. Nahezu rein, wurde es mit Phosphorsäureanhydrid geschüttelt, davon abfiltrirt und wieder fractionirt. Das zur Untersuchung angewandte Präparat siedete bei $108^\circ\text{--}110^\circ$ corr. und ergab:

$$d_{15^\circ}^{15^\circ} = 2,10294, \quad d_{25^\circ}^{25^\circ} = 2,08540.$$

Sowohl der Siedepunkt wie die Dichte ist niedriger als die Werthe Tawildarow's ¹⁾, welcher den Siedepunkt = 115° , das specifische Gewicht = 2,129 bei 10° fand.

Den in grosser Zahl gemachten Bestimmungen der magnetischen Rotation dieses Körpers haftet ein Fehler an, welcher noch nicht eliminirt werden konnte. Die erhaltenen Zahlen variiren zwischen 9,1 und 9,2. Die Zahl 9,1 ist als die wahrscheinlichste anzunehmen.

Propylenbromid — Methyläthylenbromid.

Durch Einleiten von aus Thymol mit Phosphorsäureanhydrid erhaltenem Propylen in unter Wasser befindliches

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 12.

Brom dargestellt, wurde das Bromid durch Fractioniren und Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt; es siedete bei 142° — $142,3^{\circ}$ (corr.) und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,94474, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,93030.$$

Da möglicher Weise die Destillation über Phosphorsäureanhydrid schädlich war, so wurde das Bromid nochmals unter 330° Mm. für sich fractionirt, und siedete unter diesem Drucke bei $121,8^{\circ}$ — $122,5^{\circ}$ corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,94426, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,93004.$$

Nach Linnemann ist $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,9492$.

Magnetische Rotation des Propylenbromids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0°	1,8779	10,823
13,0	1,8778	10,823
17,1	1,8727	10,826
17,2	1,8689	10,802
15,0	1,8756	10,827
Mittel 15,1	1,8746	10,820

Bromacetol — Dimethylmethylenbromid.

Diese Verbindung wurde nach Reboul¹⁾, dargestellt. Leider war die erhaltene Menge derselben sehr klein, sie siedete bei 114° — 116° und hatte folgende spec. Gewichte:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,84761, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,83140.$$

Bestimmungen der magnetischen Rotation, die wegen Mangels an Substanz, in einem nur 35 Mm. langem Rohre ausgeführt werden mussten, ergaben:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
20,8°	1,6664	10,176
20,0	1,6627	10,145
20,5	1,6565	10,110
21,5	1,6561	10,117
Mittel 20,7	1,6604	10,137

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 14, 479.

Trimethylenbromid.

Von dieser durch fractionirte Destillation gereinigten Substanz wurde der unter 743 Mm. Druck bei 165,5°—167° corr. siedende Antheil zur Untersuchung angewandt. Nochmals unter 350 Mm. Druck fractionirt, siedete dieselbe bei 135,5°—136,5° (Faden im Dampf).

$$\text{Specif. Gewicht: } d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 1,98236, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 1,96836.$$

Magnetische Rotation des Trimethylenbromids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
19,0°	1,8191	10,308
19,5	1,8201	10,336
19,0	1,8210	10,338
21,0	1,8180	10,336
23,5	1,8200	10,366
24,0	1,8070	10,299
24,0	1,8220	10,383
13,2	1,8300	10,346
13,2	1,8325	10,361
Mittel 19,6	1,8211	10,341

Isobutylenbromid — Dimethyläthylenbromid.

Von Kahlbaum bezogen, wurde dieser Körper mehrere Male fractionirt, und der zwischen 147° und 150° übergehende Antheil zur Untersuchung verwendet.

$$\text{Specif. Gewicht: } d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 1,74343, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 1,73083.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,5°	1,7163	11,826
16,5	1,7214	11,861
16,5	1,7199	11,851
12,6	1,7363	11,932
12,6	1,7375	11,940
12,6	1,7360	11,930
Mittel 14,5	1,7279	11,890

Das Isobutylenbromid erleidet bei der Destillation geringe Zersetzung. Nach Ausführung der obigen Bestimmungen wurde es nochmals unter 313 Mm. Druck fractionirt

570 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation und siedete dann bei 118°—120°. Die Dichte war hierdurch erheblich verändert und betrug:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,75586, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,74294.$$

Diese specifischen Gewichte durften bei der Berechnung obiger Resultate nicht angewandt werden, weil das veränderte Produkt natürlicherweise andere Ablesungen geben würde, jedoch darf man annehmen, dass die oben angegebene molekulare Rotation nicht weit von der wahren abweicht.

Die letzte Dichte reiht sich in die aus den specifischen Gewichten der anderen Glieder dieser Reihe abgeleitete Curve am besten ein.

Isomylenbromid — Trimethyläthylenbromid.

Zur Bereitung dieses Körpers diene das zwischen 36° und 39° siedende Amylen, welches in einer Kältemischung langsam mit Brom in Berührung gebracht wurde. Das Rohprodukt wurde erst mit verdünntem Alkali dann mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknet. Unter vermindertem Drucke fractionirt, hatte es folgende Dichte:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,64000, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,62921.$$

Nochmals unter 215 Mm. Druck fractionirt, siedete es bei 126°—127,5° und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,63699, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,62595.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,4°	1,6628	12,941
11,2	1,6634	12,952
12,5	1,6602	12,938
12,5	1,6624	12,955
12,5	1,6618	12,950
13,2	1,6581	12,928
13,2	1,6653	12,983
13,8	1,6598	12,945
14,4	1,6578	12,943
Mittel 12,6	1,6613	12,947

Alkylen-Chloride.

Methylenchlorid.

Das durch Einwirkung von Chlor auf Methylchlorid dargestellte¹⁾, über Phosphorsäureanhydrid destillirte Methylenchlorid ging hauptsächlich bei 40° über. Ein zweites, von Kahlbaum bezogenes Präparat siedete, ebenfalls über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, fast constant bei 40°.

$$\text{Specif. Gewicht: } d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,33771, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1,32197.$$

Die von Thorpe²⁾ für diese Substanz angegebene Dichte ist bedeutend höher, als die von mir erhaltene. Aber aus dem von ihm gefundene Siedepunkt und seinem Bereitungsverfahren geht hervor, dass sein Produkt von Chloroform nicht vollständig befreit worden war.

Magnetische Rotation des Methylenchlorids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
11,0°	1,2171	4,276
11,0	1,2253	4,306
11,0	1,2224	4,296
11,0	1,2261	4,309
11,0	1,2276	4,314
11,0	1,2251	4,305
11,0	1,2321	4,329
11,8	1,2297	4,325
11,8	1,2206	4,292
11,8	1,2237	4,305
11,8	1,2187	4,287
14,0	1,2248	4,345
14,0	1,2255	4,348
14,0	1,2243	4,347
Mittel 11,9	1,2246	4,313

Aethylenchlorid.

Das über Phosphorsäureanhydrid destillirte und fractionirte Präparat siedete constant bei 83,7° corr. und ergab:

$$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,25991, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1,24800.$$

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 22, 280.

²⁾ Das. 37, 195.

Thorpe giebt den Siedepunkt bei $83,5^{\circ}$, die auf 15° umgerechnete Dichte zu 1,25984 an.

Magnetische Rotation des Aethylenchlorids.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,25 ^o	1,2576	5,496
16,25	1,2576	5,496
16,25	1,2576	5,496
13,6	1,2568	5,476
13,6	1,2559	5,471
13,6	1,2562	5,473
Mittel 14,4	1,2569	5,485

Aethylidenchlorid — Methylmethylenchlorid.

Dieser aus Paraldehyd dargestellte Körper wurde über Phosphorsäureanhydrid destillirt und fractionirt; er siedete bei 57° — $57,5^{\circ}$ und ergab:

$$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,18450, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1,17120.$$

Thorpe's Dichte auf $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$ umgerechnet, beträgt 1,18161.

Magnetische Rotation des Aethylidenchlorids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,5 ^o	1,1509	5,352
16,5	1,1505	5,351
12,5	1,1505	5,318
13,0	1,1525	5,329
13,5	1,1513	5,327
Mittel 14,4	1,1511	4,335

Chloracetol — Dimethylmethylenchlorid.

Diese durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf reines Aceton bereitete Verbindung siedete nach mehrmaligem Fractioniren bei $68,5^{\circ}$ — $69,5^{\circ}$ corr. und ergab:

$$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,09620, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1,08430.$$

Ueber Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete sie zwischen $69,7^{\circ}$ und $71,2^{\circ}$.

Specifisches Gewicht: $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,09657, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1,08476.$

Diese Zahlen weichen von denen Linnemann's bedeutend ab: er fand 1,0827 bei 16° .

Magnetische Rotation des Chloracetols:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,5°	1,1057	6,348
17,5	1,1066	6,354
17,5	1,1079	6,360
17,5	1,1072	6,357
16,0	1,1094	6,358
13,5	1,1037	6,308
14,6	1,1051	6,324
Mittel 16,8	1,1065	6,344

Trichloride.

Chloroform.

Durch fractionirte Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt, siedete das Chloroform constant bei 62° corr. Die Bestimmungen des specif. Gewichts ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,50027, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,48432.$$

Thorpe fand $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,49966$.

Obiges Präparat, nochmals über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,50085, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,48492.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,5°	1,2647	5,587
14,0	1,2610	5,574
14,5	1,2552	5,551
15,0	1,2599	5,574
15,0	1,2601	5,575
16,8	1,2510	5,546
16,8	1,2468	5,540
16,8	1,2466	5,526
Mittel 15,3	1,2557	5,559

Methylchloroform.

Von Kahlbaum bezogen und durch fractionirte Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt, siedete dasselbe bei 75,3°—76,3° corr. und ergab:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 1,32466, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 1,31144.$$

Magnetische Rotation des Methylchloroforms:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
14,0°	1,2000	6,712
14,0	1,2028	6,728
14,0	1,2028	6,728
20,8	1,2007	6,762
21,2	1,1970	6,743
21,6	1,2007	6,767
Mittel 16,7	1,2007	6,740

Vinyltrichlorid — Monochloräthylenchlorid.

In gleicher Weise wie die vorige gereinigt, siedete die Substanz bei 114,8°—115,3°. Bestimmungen des specifischen Gewichtes ergaben:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 1,45527, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 1,44303.$$

Magnetische Rotation des Vinyltrichlorids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0°	1,3326	6,779
13,0	1,3390	6,796
14,0	1,3346	6,795
19,5	1,3307	6,807
20,0	1,3296	6,804
20,5	1,3261	6,789
Mittel 16,7	1,3321	6,796

Allyltrichlorid — Trichlorhydrin — Chlorotrimethylenchlorid.

Diese Substanz wurde durch Einleitung von Chlor in Allyljodid dargestellt. Das mit Wasser, wie auch mit wenig Alkali gewaschene und über kohlensaurem Kali getrocknete Produkt wurde dann fractionirt, und das bei 156°—157° siedende Präparat zur Untersuchung verwendet. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 1,39805, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 1,38753.$$

Dieses Präparat wurde nochmals über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, und siedete dann bei 157°—158° corr. Sein specifisches Gewicht betrug:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,39836, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,38783.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
25,5°	1,3345	7,882
25,5	1,3365	7,895
25,5	1,3375	7,899
15,5	1,3485	9,905
16,0	1,3478	7,904
Mittel 21,6	1,3410	7,897

Carbontetrachlorid — Vierfach-Chlorkohlenstoff.

Ueber Phosphorsäureanhydrid fractionirt, siedete diese Verbindung bei 76,9° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,60500, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,58873.$$

Thorpe's Bestimmungen ergeben $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,60397$.

Magnetische Rotation des Chlorids:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
26,5°	1,2198	6,585
27,5	1,2067	6,520
23,5	1,2271	6,609
23,5	1,2288	6,618
24,5	1,2205	6,578
Mittel 25,1	1,2206	6,582

T r i b r o m i d e.

Bromoform.

Da bei der Destillation dieses Körpers partielle Zersetzung zu beobachten war, so wurde er während des Winters durch fractionirte Krystallisation gereinigt. Die krystallinische Masse wurde sodann zerstoßen, zwischen porösen Platten abgepresst, nochmals zerstoßen und einige Stunden der Luft ausgesetzt. So gereinigt, war das Bromoform dem Naphthalin ähnlich und vollkommen farblos. Die Krystalle schmolzen bei 7,8°. Sie wurden dann geschmolzen, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und unter vermindertem Luftdrucke destillirt. Unter 330 Mm. Druck siedete das

Bromoform bei 120,3° corr., färbte sich aber schwach gelb. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,90246, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 2,88253.$$

Da augenscheinlich eine geringe Zersetzung stattgefunden hatte, so wurde das Präparat nochmals abgekühlt, bis ungefähr zwei Drittel erstarrt war; die abgepresste, dann geschmolzene Masse hatte folgende specif. Gewichte:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,90450, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 2,88421.$$

Daraus ergibt sich, dass dieser Körper selbst bei der Destillation unter vermindertem Drucke eine geringe Zersetzung erleidet. Dass er bei der unter dem gewöhnlichen Luftdruck ausgeführten Destillation bedeutende Zersetzung erfährt, wird aus den von von Thorpe¹⁾ erhaltenen Resultaten ersichtlich; denn derselbe erhielt für sein durch fractionirte Destillation gereinigtes Präparat, welches bei 2,5 schmolz, folgende Zahlen:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,79683, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 2,78275.$$

Magnetische Rotation des Bromoforms:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,6°	2,3980	11,616
15,6	2,3998	11,626
16,5	2,4023	11,644
18,4	2,3935	11,616
18,9	2,3980	11,642
19,5	2,3918	11,617
20,5	2,3911	11,611
Mittel 17,9	2,3964	11,626

Vinyltribromid — Bromäthylbromid.

Dieser durch Einwirkung von Brom auf Vinylbromid erhaltene Körper siedete bei 188,5°—189,5° corr.

Die von Anschütz²⁾ angegebene Dichte desselben wurde der Berechnung der Resultate zu Grunde gelegt:

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 37, 141.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 183.

$$d \frac{17,5^{\circ}}{17,5^{\circ}} = 2,62027, \quad d \frac{21,5^{\circ}}{21,5^{\circ}} = 2,61418.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
12,0°	2,2902	12,924
12,0	2,2844	12,891
12,0	2,2799	12,860
11,4	2,2878	12,906
11,4	2,2862	12,897
11,4	2,2886	12,910
11,4	2,2854	12,893
Mittel 11,7	2,2861	12,897

Allyltribromid — Tribromhydrin.

Von Kahlbaum bezogen, wurde diese Verbindung während des Winters durch Erstarrenlassen und Abpressen der krystallinischen Masse gereinigt. Letztere wurde geschmolzen, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und filtrirt. Specifisches Gewicht:

$$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 2,41344, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 2,39856.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0°	2,1887	14,108
13,0	2,1768	14,064
13,0	2,1778	14,070
22,75	2,1618	14,050
23,25	2,1603	14,046
Mittel 17,0	2,1721	14,068

Bromäthylenchlorid.

Zur Gewinnung desselben wurde Vinylbromid in Chloroform, durch welches ein Chlorstrom ging, langsam einfließen gelassen. So bereitet, siedete dieser mehrere Mal fractionirte Körper bei 139°—140°. Specifisches Gewicht desselben:

$$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,86850, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1,85420.$$

Magnetische Rotation des Bromäthylenchlorids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
21,8°	2,0572	11,101
21,6	2,0562	10,995
21,6	2,0548	10,988
Mittel 21,6	2,0561	10,995

Ungesättigte Verbindungen.

Allylalkohol.

Mittelst wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer, sowie mit Kalk getrocknet, siedete der Allylalkohol bei 96,8° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,85778, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,85067.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
23,0°	1,2282	4,645
24,0	1,2275	4,646
18,0	1,2499	4,690
18,0	1,2496	4,688
18,0	1,2525	4,699
17,9	1,2463	4,693
17,9	1,2451	4,688
17,7	1,2448	4,686
21,5	1,2424	4,692
21,5	1,2430	4,695
Mittel 18,3	1,2229	4,682

 α -Crotonsaures Aethyl.

Die zur Bereitung dieses Aethers benutzte Säure (von Kahlbaum bezogen) war die α -Säure und schmolz bei 72°: sie wurde mittelst Alkohol und Salzsäure ätherificirt. Der Aether siedete bei 138°—140° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,92650, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,91846.$$

Magnetische Rotation des Crotonsäureäthers:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,5°	1,0998	7,567
23,5	1,1034	7,601
24,0	1,1030	7,599
25,5	1,1052	7,624
25,0	1,1009	7,591
25,0	1,0980	7,571
25,5	1,0970	7,568
Mittel 24,4	1,1010	7,589

Oelsaures Aethyl.

Die zur Darstellung desselben verwendete Säure (von Kahlbaum bezogen) wurde mittelst Alkohol und Salzsäure ätherificirt. Das mit Wasser gewaschene, in Aether gelöste und über wasserfreiem kohlenstoffsaurem Kali getrocknete Produkt wurde, nach Abdestilliren des Aethers, mehrere Male unter vermindertem Drucke fractionirt. Das zur Untersuchung verwendete Präparat siedete bei 306°—308° (nur die Hälfte des Fadens im Dampf) unter 307 Mm. Druck. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87589, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,87041.$$

Unter gleichem Drucke und mit dem Thermometer in der gleichen Stellung wurde das Oel nochmals destillirt. Der Haupttheil siedete dann bei 304,75°—307,25° und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87525, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,86991.$$

Der sehr geringe Unterschied zwischen den specifischen Gewichten zeigt, dass das Produkt rein genug war.

Magnetische Rotation des Oelsäureäthers:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,8°	1,1162	21,950
13,7	1,1135	21,886
14,4	1,1149	21,931
14,6	1,1187	21,910
17,8	1,1108	21,888
17,8	1,1103	21,888
Mittel 15,0	1,1148	21,909

Allylmalonsaures Aethyl.

Nach der Methode Conrad's dargestellt, siedete derselbe bei 222°—223° corr. Daraus wurde dann die Säure

gewonnen, vermittelst des Calciumsalzes gereinigt, die freie Säure umkrystallisirt und dann wieder in ihren Aether übergeführt. So erhalten, siedete letzterer unter 330 Mm. Druck bei 193,5°—195,5° (Faden im Dampf).

Specif. Gewicht desselben: $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,01397$, $d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1,00620$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
14,1°	1,0298	11,277
14,1	1,0284	11,261
14,1	1,0281	11,258
13,0	1,0342	11,315
13,6	1,0310	11,285
13,6	1,0313	11,289
Mittel 13,7	1,0305	11,281

Diallylmalonsaures Aethyl.

Dieser Körper wurde nach Conrad's Methode dargestellt und unter vermindertem Drucke fractionirt: bei 225 Mm. Druck siedete er zwischen 201° und 204° (Faden im Dampf).

Specif. Gewicht desselben: $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,99997$, $d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,99801$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,0°	1,1237	15,052
22,0	1,1170	14,966
22,0	1,1178	14,977
Mittel 22,0	1,1195	14,998

Da das zu dieser Bestimmung verwendete Produkt in der oben beschriebenen Weise nicht gereinigt worden war, so wurde der Aether zu dem Zwecke mit alkoholischem Kali verseift, der nach Abdampfen des Alkohols bleibende Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure neutralisirt. Durch Zusatz von Chlorcalcium entstand eine Fällung von diallylmalonsaurem Calcium.¹⁾ Mit starker Salzsäure behan-

¹⁾ Die Angabe Conrad's, dass unter diesen Bedingungen das diallylmalonsaure Calcium nicht gefällt wird, beruht darauf, dass die von ihm angewandten Lösungen nicht concentrirt genug waren.

delt, lieferte letzteres einen krystallinischen Brei der Diallylmalonsäure, welche aus wenig siedendem Wasser in schönen, langen, dicken Prismen krystallisirte. Die Säure ist in kaltem Wasser nur mässig löslich und schmilzt bei 134°.

Zur Aetherificirung der Säure wurde sie in Alkohol gelöst, mit Salzsäure gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Auf diese Weise gelang es nicht, den gesuchten Aether darzustellen, denn das entstandene Oel wurde von Sodalösung aufgenommen; wahrscheinlich hat sich der saure Aether gebildet.

Allylacetessigäther.

In der gewöhnlichen Weise aus Acetessigäther dargestellt, siedete derselbe bei 213°—214° corr. unter 720 Mm. Druck.

Specif. Gewicht: $d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,99272$, $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 0,98542$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
11,0°	1,0942	10,379
11,0	1,0954	10,391
13,2	1,0930	10,384
15,3	1,0918	10,391
15,5	1,0918	10,391
15,5	1,0922	10,395
15,8	1,0867	10,345
Mittel 13,9	1,0922	10,382

Ungesättigte Halogen-Verbindungen.

Bromäthylen — Vinylbromid.

In der gewöhnlichen Weise durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aethylenbromid dargestellt, nach dem Waschen getrocknet, und über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, siedete das Bromäthylen bei 16° corr. Die folgende Bestimmung des specif. Gewichts wurde mit einem frisch destillirtem Präparat ausgeführt, weil der Körper sich sehr bald polymerisirt.

$$d \frac{9,6^\circ}{9,6^\circ} = 1,52504.$$

Andere Bestimmungen waren schon früher in einem gewöhnlichen Sprengel'schen Rohre gemacht worden und

hatten ein wenig niedrigere Resultate ergeben, wahrscheinlich in Folge eines Verlustes durch Verdampfen. Ich habe aber die aus diesen früheren Bestimmungen berechnete Veränderung der Dichte, nämlich 0,00227 für 1°, bei der Berechnung der Resultate benutzt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation von frisch destillirtem Bromäthylen erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
5,5°	1,6109	6,241
5,5	1,6112	6,242
5,5	1,6114	6,243
8,5	1,5892	6,188
11,0	1,5894	6,208
11,0	1,5868	6,198
Mittel 7,8	1,5998	6,220

Chlorpropylen – Allylchlorid.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Allylkohol mit Phosphortrichlorür erhitzt. Beim Erwärmen dieses Gemisches auf dem Wasserbade beginnt das Allylchlorid bald überzudestilliren.¹⁾ Das Produkt wurde gewaschen, getrocknet und über Phosphorsäureanhydrid destillirt; es siedete bei 45°—46° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,94366, \quad n_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,93228.$$

Magnetische Rotation des Allylchlorids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
26,0°	1,3181	6,017
26,0	1,3111	5,986
26,0	1,3168	6,010
17,6	1,3359	6,036
18,4	1,3362	6,043
14,3	1,3319	5,994
14,3	1,3319	5,994
14,3	1,3303	5,987
Mittel 19,6	1,3265	6,008

¹⁾ Das in der Retorte befindliche Gemisch wird undurchsichtig und färbt sich orange, nach kurzer Zeit scheidet sich ein feines, dem amorphen Phosphor ähnliches Pulver reichlich ab. Nach etwa einer halben Stunde erfolgt unter Gasentwicklung eine heftige Explosion. Dieses Verhalten ist ganz verschieden von dem, welches bei der gleichartigen Darstellung anderer Chloriden beobachtet wird, obwohl auch hier, bei höheren Temperaturen, Phosphorwasserstoff — wahrscheinlich durch die Zersetzung der phosphorigen Säure — gebildet wird.

Brompropylene: I. Methylvinylbromid $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$.

Nach der Vorschrift Reboul's¹⁾ dargestellt, siedete das Methylvinylbromid bei 59°—63° corr. Reboul giebt den Siedepunkt: 59,5°—60° an. Leider war die erhaltene Menge zu klein, um weiter gereinigt zu werden. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,42077, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,40527.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
27,5°	1,5254	7,318
27,5	1,5217	7,299
26,5	1,5221	7,293
22,0	1,5290	7,289
22,0	1,5286	7,289
22,0	1,5253	7,272
22,0	1,5325	7,307
Mittel 24,2	1,5264	7,295

II. Allylbromid: $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

Von Kahlbaum bezogen, wurde es über Phosphorsäureanhydrid fractionirt und siedete bei 70°—71° corr.

$$\text{Specif. Gewicht: } d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,42532, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,41057.$$

Magnetische Rotation des Allylbromids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,0°	1,7413	8,230
17,5	1,7401	8,228
18,2	1,7421	8,247
18,3	1,7439	8,255
19,0	1,7367	8,225
19,0	1,7378	8,230
18,0	1,7321	8,194
18,8	1,7406	8,199
18,8	1,7409	8,201
18,8	1,7417	8,206
Mittel 16,8	1,7398	8,221

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 14, 477.

Jodpropylen — Allyljodid: $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$.

Dieses Jodid wurde durch kurzes Schütteln mit Quecksilber gereinigt, über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und unter vermindertem Drucke fractionirt. Dasselbe ist eine blassgelbe Flüssigkeit, welche unter 330 Mm. Druck bei $70^\circ - 71,5^\circ$ corr. siedete:

$$\text{Specif. Gewicht: } d_{15^\circ}^{15^\circ} = 1,82403, \quad d_{25^\circ}^{25^\circ} = 1,80776.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation eines frisch destillirten Präparates erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
19,5°	2,4901	12,793
20,0	2,4874	12,785
20,5	2,4859	12,783
17,5	2,4956	12,799
18,0	2,4933	12,792
18,5	2,4894	12,778
Mittel 19,0	2,4903	12,788

Bemerkungen über die specifischen Gewichte und die specifischen magnetischen Rotationen der untersuchten Körper.

Ehe die molekularen Rotationen der untersuchten Substanzen besprochen werden, ist es von Interesse, die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Dichten und der specifischen Rotationen bei einer bestimmten Temperatur zu betrachten.

Die ausgedehntesten und für diesen Zweck passendsten Reihen von Verbindungen sind die der Fettsäuren und ihrer Aethyläther. In der beigegebenen Tafel V sind die in dem vorhergehenden Theile dieser Abhandlung angegebenen, aber für 20° umgerechneten Resultate graphisch dargestellt. Auf der Abscisse ist die Zahl der in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome angegebenen, während die Ordinaten eine Zahlenscala bilden, welche die Dichten und specifischen Rotationen der betreffenden Verbindungen umfasst.

Man erkennt, dass die Dichten, sowohl der Säuren wie

auch ihrer Aethyläther, regelmässige Curven bilden und dass die der Aether gekrümmter sind, als die der Säuren.

Sodann schien es von Interesse, zu prüfen, welche Curve einer Reihe entspricht, in welcher das Säureradical constant bleibt, das Alkyl aber variirt. Ein Vergleich wurde daher zwischen den folgenden Körpern gemacht:

Essigsäures Methyl,
" " Aethyl,
" " Propyl,
" " Octyl,
" " Cetyl.

Diese Körper bilden nicht genau die gleiche Curve wie die Aethyläther, sondern eine, welche diese schneidet und ein wenig gekrümmter ist.

Ein ähnlicher Vergleich, bei welchem Säure- und Alkohol-Radicale gleichartig variiren, wurde ebenfalls angestellt. Folgende Verbindungen wurden zu diesem Zwecke gewählt:

Ameisensäures Methyl,
Essigsäures Aethyl,
Propionsäures Propyl,
Oenanthylsäures Heptyl.

In diesem Falle ist die Curve etwas offener als die der Aethyläther.

Bei der Bestimmung der Dichte von Körpern der homologen Reihen wurde bemerkt, dass sich der Ausdehnungs-Coëfficient um so mehr verringerte, je höher das Molekulargewicht war; und dass diese Abnahme eine regelmässige war. Dies wird aus der auf Taf. V befindlichen kleinen Zeichnung ersichtlich. Diese zeigt der Aenderung-Coëfficient der Fettsäuren und ihrer Aether zwischen 15° und 25°. Hieraus erkennt man, dass die zwei Curven nahezu parallel laufen. Die grösste Abweichung einer gefundenen Zahl von der ihr zugehörigen Curve beträgt nur 0,0003.

Aus dem Vorhergehenden scheint hervorzugehen, dass die Dichten von homologen Körpern in einer ganz bestimmten Weise aufeinander folgen und einer Regel gehorchen. Auch für die Ausdehnungscoëfficienten scheint dies zu gelten. Nach diesen Beobachtungen sollten solche

Bestimmungen mit möglichster Sorgfalt gemacht werden, besonders da sie vielleicht für die Entscheidung der Constitution der Verbindungen werthvoll werden können.

Mit den gegenwärtigen Bestimmungen der Dichten der normalen primären Alkohole kann keine Curve erhalten werden. Dies beruht wahrscheinlich auf ungenügender Reinheit der untersuchten Präparate, da viele dieser Alkohole sehr schwer in genügender Menge zu erhalten sind. Aber mit Aethyl-Alkohol anfangend und diesen mit Propyl-, Butyl- (Linnemann's Bestimmung) und Octyl-Alkohol vergleichend, kann man doch eine sie alle umfassende Curve entwerfen. Heptyl-Alkohol weicht auch nicht weit davon ab; und es ist kaum zu bezweifeln, dass dieser aus Oenanthol dargestellte Alkohol immer noch eine Verunreinigung enthält, da seine Dichte höher als die des Octyl-Alkohols ist, obwohl bei den Alkoholen die Dichte stets mit dem Molekulargewicht wächst.

Der Vergleich der specifischen Gewichte bei einer bestimmten Temperatur wird zuweilen für nutzlos gehalten; aber in einer Reihe homologer Verbindungen sind solche Dichten doch vergleichbar, weil zwischen jedem Glied der Reihe die gleiche Differenz der Zusammensetzung, annähernd die gleiche Differenz des Siedepunktes, und ein sich regelmässig ändernder Ausdehnungscoëfficient vorhanden sind. Auf der Tafel V sind einige, von Elsässer¹⁾ bei deren Siedepunkten bestimmte Dichten von Aethern graphisch dargestellt.

Diese Bemerkungen gelten auch für die specifischen Rotationen, welche, wie aus der Tafel ersichtlich, auch Curven — natürlicherweise in der entgegengesetzten Richtung — bilden. Ameisensäure aber fügt sich in die Curve nicht ein, und bei den Aethern sieht man, dass eine kleine Aenderung der Richtung zwischen Ameisensäureäthyl- und Essigsäureäthyläther statt findet.

Die Regelmässigkeit dieser Curven beweist, dass die bei der Bestimmung der magnetischen Rotation erhaltenen Zahlen, aus denen die specifischen Rotationen berechnet wurden, der Wahrheit sehr nahe kommen, oder mindestens unter einander harmoniren.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 302.

Molekulare Rotation.

Normale Verbindungen.

In der kurzen Mittheilung¹⁾ die ich i. J. 1882 über diesen Gegenstand veröffentlichte, sprach ich, mich auf meine bis dahin erhaltenen Daten stützend, die Vermuthung aus, dass die molekulare magnetische Rotation eines Körpers in einer regelmässigen Weise mit der chemischen Zusammensetzung desselben variirt, und dass für jede Zunahme um CH_2 eine Vermehrung der molekularen Rotation von 1,0—1,2 stattfindet. Da die Reihen der Fettsäuren und ihrer Aether am umfassendsten sind, so sollen sie zuerst besprochen werden.

Bei der Prüfung der durch die sorgfältige Untersuchung dieser Reihen erhaltenen Zahlen war ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass jene Differenz genau 1,0 beträgt und dass die kleinen Abweichungen den Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind. Bei der Bestimmung der Oenanthylsäure und ihrer Aether wurden aber Zahlen erhalten, welche sich mit dieser Annahme nicht vereinigen liessen. Da die Rotation dieser Verbindungen in Folge der leichten Bildung von Wärmeströmungen durch geringe Temperatur-Unterschiede schwer zu messen war, so lag der Gedanke nahe, diesen scheinbaren Widerspruch auf die durch diese Schwierigkeit verursachten Beobachtungsfehler, oder auf in den benutzten Präparaten enthaltene Verunreinigungen zurückzuführen. Die Substanzen wurden daher nochmals gereinigt und fractionirt. Da hierdurch die Resultate nicht geändert wurden, so nahm ich einige andere höhere Säuren und Aether zur Messung. Das Resultat war, dass der Werth für die Zusammensetzungs-differenz von CH_2 grösser als 1,0 ist. Aus einer sehr grossen Anzahl Bestimmungen ist derselbe zu 1,023 ermittelt worden.

Nach Bestimmung dieser Zahl kann man die molekulare Rotation irgend eines Gliedes einer homologen Reihe berechnen, wenn nur die Rotation eines Gliedes gut gemessen worden ist. Nehmen wir als Beispiel die Oenanthylsäure:

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1868.

Wenn wir $1,023 \times 7$ von deren molekularen Rotation wegnehmen, so erhalten wir einen Rest:

Mol. Rotation der Oenanthsäure	7,552
$1,023 \times 7$	7,161
	0,391

Ich schlage vor, diese übrigbleibende Zahl die Reihen-Constante zu nennen und dieselbe mit s zu bezeichnen. So können wir folgende Formel für die Fettsäuren dieser Reihe (bei Propionsäure anfangend) aufstellen:

$$\text{Mol. Rotation von } C_nH_{2n}O_2 = 0,391 + n(1,023).$$

Im Folgenden sind die gefundenen molekularen Rotation der Säuren der Fettreihe mit den berechneten verglichen:

	Gefunden	Berechnet
Propionsäure	3,462	3,462
Buttersäure	4,472	4,485
Isobuttersäure oder Dime- thyllessigsäure }	4,479	4,485
Valeriansäure	5,513	5,508
Oenanthsäure	7,552	7,554
Caprylsäure	8,585	8,577
Nonylsäure	9,590	9,600

Für die Aether dieser Säuren ist $s = 0,337$; unten sind die gefundenen mit den berechneten Zahlen verglichen:

	Gefunden	Berechnet
Propionsaures Aethyl . .	5,452	5,452
Buttersaures „ . .	6,477	6,475
Dimethyllessigsaures Aethyl	6,479	6,475
Capronsaures Aethyl . . .	8,509	8,521
Oenanthsaures Aethyl . .	9,541	9,544
Nonylsaures Aethyl . . .	11,571	11,590
Oenanthsaures Heptyl . .	14,655	14,659

Man erkennt hieraus, dass die gefundenen Zahlen sehr gut bei Annahme des Werthes $1,0231$ für die Differenz CH_2 stimmen.

Ameisen- und Essigsäure und ihre Aether gehören nach ihren molekularen Rotationen den homologen Reihen nicht an.

Für die Aether der Essigsäure ist die Reihen-Constante $0,370$; unten sind die gefundenen Zahlen mit den berechneten verglichen:

	Gefunden	Berechnet
Essigsäures Aethyl . . .	4,462	4,462
„ Propyl . . .	5,487	5,485
„ Octyl . . .	10,601	10,600
„ Cetyl . . .	18,772	18,784

Um die erhaltenen Resultate verständlicher zu machen, sind sie graphisch dargestellt worden. In den Tafeln (VI u. VII) und Figuren geben die Abscissen die Anzahl der Kohlenstoffatome der Verbindungen, die Ordinaten die Decimalzahlen der molekularen Rotationen an. Die ganzen Zahlen sind weggelassen dadurch werden die Zahlen bis zur dritten Decimalstelle angezeigt; wollte man die ganzen Zahlen anführen, so würde man zehnmal grössere Figuren wie die beigegebenen brauchen. Um das Nachschlagen nach der Mittheilung selbst zu ersparen sei erwähnt, dass wenn man die molekulare Rotation irgend einer aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindung wissen will, es nur nöthig ist, die ihr entsprechenden Abscissen und Ordinaten zu addiren. Wenn die Rotationen höher sind, wie es bei den Halogen-Verbindungen der Fall ist, so werden die Zahlen in derselben Weise gefunden, nur muss die oben links an der Figur stehende Zahl noch hinzugefügt werden.

Aus Fig. 3 (Taf. VI), welche die Säuren und ihren Aether betrifft, sieht man, wie die molekulare Rotation von der Ameisensäure bis zur Essigsäure, und weiter, wenn schon in kleinerem Maassstabe, zur Propionsäure sinkt, die Linie wird dann gerade und aufsteigend. Dies trifft auch für die Aether zu, welche den Säuren fast parallel laufen: das Sinken vom ersten zum zweiten Glied ist aber etwa ein Viertel geringer, als bei den Säuren. Man erkennt ferner, dass die Acetate eine besondere Linie bilden, die in gleicher Richtung, aber nicht in gleichem Maassstabe von denen der anderen Aether abweicht, wie die Essigsäure von ihren Homologen.

Nachdem wir gefunden haben, dass bei den Fettsäuren und deren Aethern der Unterschied für CH_2 eine constante Grösse ist, und dass die molekularen Rotationen — wie aus den Zahlen ersichtlich — für alle normalen Aether von gleicher Zusammensetzung, welche Aethyl oder höhere

Radicale enthalten, die nämlichen sind, wird es von Interesse sein, zu erfahren, ob dies auch für andere Reihen gilt. Als Beispiel mögen die Paraffine dienen.

In dieser Reihe wurde Heptan aus *Pinus sabiniana* am sorgfältigsten untersucht, da dieser Körper in Bezug auf Reinheit der sicherste war. Die Reihenconstante wurde aus den erhaltenen Zahlen zu 0,508 berechnet.

Folgendes ist ein Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen (siehe Fig. 2, Taf. VI):

	Gefunden	Berechnet
Pentan	5,638	5,623
Hexan	6,670	6,646
Heptan	7,669	7,669

Diese Resultate stimmen genügend nahe, wenn man die Schwierigkeit der Reindarstellung des Pentans und Hexans bedenkt; man darf wohl annehmen, dass auch diese Verbindungen derselben Regel folgen, wie die schon besprochenen Säuren und deren Aether.

Das Gleiche findet man auch bei der Reihe der mit Propylalkohol anfangenden normalen Alkohole. In diesem Falle ist die Reihen-Constante 0,699. Die folgenden Resultate wurden gefunden (siehe Fig. 1, Taf. VI):

	Gefunden	Berechnet
Propylalkohol	3,768	3,768
Heptylalkohol	7,850	7,860
Octylalkohol	8,880	8,888

Die Aldehyde (mit Propylaldehyd anfangend) scheinen auch derselben Gesetzmässigkeit zu folgen. (Siehe Fig. 2). Die Reihen-Constante beträgt 0,263:

	Gefunden	Berechnet
Propylaldehyd	3,332	3,332
Oenanthol	7,422	7,424

In der Bernsteinsäure-Reihe erhalten wir die folgenden Zahlen. (Siehe Fig. 7, Taf. VI). Die Reihen-Constante ist = 0,196:

	Gefunden	Berechnet
Aethyl-Succinat	8,380	8,380
„ Suberat	12,461	12,472
„ Sebat	14,496	14,518

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 591

Die einbasischen ungesättigten Säuren scheinen ebenfalls dieser Gesetzmässigkeit unterworfen zu sein. Nur zwei sind untersucht worden, aber diese liegen ziemlich weit aus einander, so dass die Resultate, zur Bestätigung des Werthes von CH_2 wichtig sind. Die Reihenconstante beträgt 1,451:

	Gefunden	Berechnet
Aethyl-Crotonat	7,589	7,589
„ Oleat	21,909	21,897

Die Chloride, Bromide und Jodide der normalen Alkyle geben auch ähnliche Resultate wenn man mit den Propyl-Verbindungen anfängt. Die Reihen-Constanten sind für die

Bromide	$s = 1,988$
Chloride	$s = 3,816$
Jodide	$s = 8,011$

Da die höheren Glieder dieser Reihen schwer rein zu erhalten sind, so stimmen die Zahlen nicht ganz so nahe mit einander überein, als in den früheren Fällen.

	Gefunden	Berechnet
Propyl-Chlorid	5,056	5,056
Octyl „	10,128	10,173
Propyl-Bromid	6,885	6,885
Octyl „	12,025	12,000
Propyl-Jodid	11,080	11,080
Octyl „	16,197	16,196

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff durch Methyl in normalen homologen Verbindungen.

Isoparaffine.

Diese können als normale Paraffine, in welchen ein Atom Wasserstoff des Aethyls: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ durch Methyl ersetzt ist, angesehen werden. Z. B.:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
Butan	Methylbutan oder Isopentan
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
Pentan	Methylpentan oder Isohexan.

Der Einfluss des Methyls auf die molekulare Rotation ist sehr auffallend; denn letztere wird dadurch bedeutend mehr erhöht, als durch die Einführung der CH_2 -Gruppe, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist. Die Reihen-Constante der Isoparaffine ist 0,631. (Siehe Fig. 2):

Isopentan	5,750	} 0,112	} Diff. für CH_2 , 1,019
Pentan	5,638		
Isohexan	6,769	} 0,099	
Hexan	6,670		

Demnach ist die der Zunahme von CH_2 zwischen den zwei Isoverbindungen entsprechende Differenz eigentlich mit der in den anderen Reihen gefundenen identisch.

Isoalkohole.

Die zwischen den normalen und Iso-Alkoholen gefundenen Differenzen sind folgende (siehe Fig. 1):

Isobutylalkohol	4,986	} 0,145	} Diff. für CH_2 , 1,023
Butylalkohol, berechn.	4,791		
Isoamylalkohol (inaktiv)	5,959	} 0,145	
Amylalkohol (normal) berechn.	5,814		

Die Reihen-Constante ist für diese = 0,844. Die Zunahme der Rotation gegenüber den normalen Körpern ist hier etwas grösser, als bei den Isoparaffinen. Auch hier ist der zwischen den zwei Isoalkoholen beobachtete Unterschied für CH_2 genau derselbe, wie bei den anderen Reihen.

Isoamyläther, welcher zweimal Isoamyl enthält, zeigt, wie zu erwarten, ungefähr die doppelte Differenz wie der Alkohol:

Isoamyloxyd	11,168	} 0,288 = 0,144 \times 2
Normales Amyloxyd, berechn.	10,880	

Die für das normale Amyloxyd berechnete Zahl ergibt sich aus der Annahme, dass die Reihen-Constante des normalen Amyloxyds in demselben Verhältnisse zu der des normalen Amylalkohols steht, als die des Aethyloxyds zu der des Aethylalkohols. (Siehe Fig. 1).

Isosäuren und deren Aether.

Folgende Substanzen sind untersucht worden:

Isovaleriansäure	5,635	}	0,122
Normale Valeriansäure	5,513		
Aethyl-Isovalerat	7,615	}	0,117
„ -Valerat (normales) berechn.	7,498		
„ -Isopropylmalonat	10,492	}	0,115
„ -Propylmalonat (normales) .	10,367		
Isobutyl Acetat	6,623	}	0,115
Norm. Butyl Acetat (berechn.) . .	6,508		
Isobutyl Succinat	12,707	}	0,235 = 0,117 × 2
Norm. Butyl Succinat (berechn.) .	12,472		

(Siehe Fig. 3 und 7, Taf. VI).

Aldehyde.

Von den Aldehyden kann nur ein einziges Beispiel gegeben werden. (Siehe Fig. 2).

Isovaleraldehyd	5,487	}	0,111
Norm. Valeraldehyd (berechn.) . .	5,376		

Die mitgetheilten Resultate beweisen, dass die Zunahme der molekularen Rotation in Folge Eintritt eines Methyls und Bildung einer Isoverbindung grösser ist, als die durch die gewöhnliche Zunahme von CH_2 hervorgerufene, und zwar ist dieselbe durch folgende Zahlen ausdrückbar:

	Mittel	
Isoalkohole	0,144	}
Iso-oxyde	0,144	
Isosäuren	0,118	
Aether dieser	0,117	
Isoaldehyde	0,111	
Isoparaffine	0,105	
		Mittel = 0,112

Bei den Isoalkoholen und Iso-oxyden ist diese Differenz offenbar grösser, als bei den anderen Verbindungen. Die geringen Unterschiede der bei den vier letzten Reihen gefundenen Zahlen rühren wahrscheinlich von Beobachtungsfehlern her, ihr Mittel: 0,112 ist vermuthlich auf alle anwendbar.

Die Vergleichung einer Isosäure (die Isobuttersäure), deren Aether und Aldehyde mit den entsprechenden Normalverbindungen, ist übergangen worden. Diese Verbindungen

ergaben Zahlen, die beinahe genau mit den entsprechenden normalen Verbindungen übereinstimmen. (Siehe Fig. 2 u. 3):

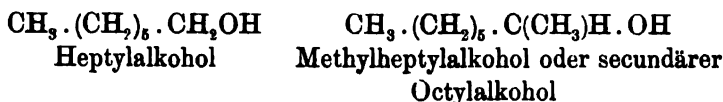
Isobuttersäure	4,479
Normale Buttersäure	4,472
Aethyl-Isobutytrat	6,479
Aethyl-Butytrat (normales)	6,477
Isobutaldehyd	4,321
Normales Butaldehyd (berechn.)	4,358

Im Betreff dieser Verbindungen müssen mehrere Punkte berücksichtigt werden, wie z. B. der Einfluss des Carboxyls auf die damit verbundenen Complexe, und die Frage, wo eine homologe Reihe eigentlich anfängt. Der zweite Punkt möge gleich besprochen werden. Nach den erhaltenen Zahlen scheint es, dass ein Körper, um das erste Glied einer homologen Reihe zu sein, den Complex CH_2 enthalten müsse, denn durch die Bildung weiterer solcher Gruppen entstehen die homologen Reihen. Propionsäure sollte demnach als erstes Glied der homologen Fettsäure-Reihe angesehen werden. Weder Ameisensäure noch Essigsäure enthalten den Complex CH_2 und bekanntlich besitzen sie Eigenschaften, die denen der anderen Fettsäuren gar nicht vergleichbar sind. Wie schon erwähnt, weist die magnetische Rotation dieser Verbindungen auf ähnliche Unterschiede hin.

In obigen drei Verbindungen haben wir Körper, welche den Complex CH_2 nichtenthalten und daher der eigentlichen homologen Reihe der Iso-Verbindungen nicht angehören. Sobald sie aber durch Einführung einer CH_2 -Gruppe in die Valerian-Verbindungen übergeführt werden, verhalten sie sich wie wahre Iso-Körper. Die in Fig. 2 und 3, die Isobuttersäure- und Isovaleriansäure-Derivaten verbindenden, punktierten Linien sind bestimmt auf diese Thatsache aufmerksam zu machen.

Ersatz von Wasserstoff in normalen Körpern unter Bildung secundärer Verbindungen.

Der Ersatz findet in dem mit dem Hydroxyl oder anderen negativen Radicalen verbundenen Atomcomplex statt, z. B.:



Der secundäre Octylalkohol ist die einzige Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindung, welche ich in dieser Hinsicht untersucht habe. Die hierher gehörigen Halogen-Verbindungen werden später besprochen werden.

Secundärer Octylalkohol	9,004	}	0,124
Normaler Octylalkohol	8,880		

Diese Differenz weicht von der für Isoalkohole ermittelten nur um 0,023 ab; eine Abweichung, die leicht von Beobachtungsfehlern herrühren mag.

Isopropylalkohol ist auch eine secundäre Verbindung, wird aber, aus den oben angeführten Gründen, nicht als ein Glied einer homologen Reihe betrachtet. Die Rotation ist auffallend hoch.

Isopropylalkohol	4,019	}	0,251
Normaler Propylalkohol	3,768		

Nach den bisherigen Versuchen übt die Einführung des Methyls in primäre Verbindungen fast gleichen Einfluss aus, einerlei ob hierbei Iso- oder secundäre Verbindungen entstehen. (Siehe Fig. 1 und 3).

Ersatz des Wasserstoffs in Aldehyden durch Methyl unter Bildung von Ketonen.

Aceton und Methylpropylketon bilden zwei Fälle, welche untersucht worden sind. Da das Acetaldehyd, mit dem das Aceton zu vergleichen ist, kein wahres Homologes hat, so ist es nöthig, 1,023 zu dessen Rotation zu addiren, um die Zunahme des CH_2 in Rechnung zu bringen.

Aceton	3,514	}	0,106
Aethylaldehyd + 1,023 =	3,408		
Methylpropylketon	5,499	}	0,123
Valeraldehyd (berechn)	5,376		

Man erkennt, dass das Methylpropylketon eigentlich dieselbe Rotation hat, wie das Isovaleraldehyd. In der That scheint es, dass diese Art der Einführung von Methyl die molekulare Rotation in demselben Maasse erhöht, wie bei der Ueberführung der normalen in die Iso-Aldehyde. (Siehe Fig. 2).

Ersatz des Wasserstoffs im Methylalkohol durch Methyl und Aethyl.

Durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff im Methyl wird Methylalkohol in Aethylalkohol übergeführt, wobei sich die Rotation erhöht:

Aethylalkohol	2,780	} 0,117
Methylalkohol + 1,023	2,663	

Die Rotation des Aethylalkohols ist verhältnissmässig um etwa 0,035 höher als die seines Homologen.

Die Einführung eines zweiten Methyls verursacht die Bildung von secundärem oder Iso-Propylalkohol. Hier finden wir, wie schon erwähnt, eine auffallend grosse Zunahme der Rotation.

Isopropylalkohol (Dimethylcarbinol)	4,019	} 0,216
Aethylalkohol + 1,023	3,803	

Durch die Einführung eines dritten Methyls, Bildung des tertiären Butylalkohols, wird noch eine weitere Zunahme der Rotation hervorgerufen:

Tertiärer Butylalkohol (Trimethylcarbinol)	5,122	} 0,080
Isopropylalkohol + 1,023	5,042	

Der Ersatz von Wasserstoff durch Aethyl kann nur an einem Beispiel erläutert werden. Der untersuchte Körper war Dimethyläthylcarbinol, welches als Aethylisopropylalkohol angesehen werden kann. Dieser Körper hat merkwürdiger Weise eine verhältnissmässig niederere Rotation, als der Isopropylalkohol selbst:

Tertiärer Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol)	5,957
Isopropylalkohol + (1,023 × 2)	6,065

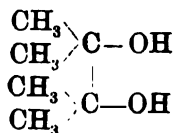
Die Rotation ist fast identisch mit der des Isoamylalkohols, die 5,959 beträgt. Da der Isopropylalkohol eine abnorm hohe Rotation besitzt, so eignet er sich kaum zu Vergleichszwecken, besonders da Dimethylcarbin sich in anderen Verbindungen in einer normaleren Weise verhält. Bis wir aber bessere Auskunft im Betreff des Ersatzes von Wasserstoff in den Radicalen durch Aethyl besitzen, kann nur wenig aus diesem einzigen Falle gefolgert werden.

Alle diese Derivate des Methylalkohols stehen allein und sind hauptsächlich von Interesse, wenn sie unter einander verglichen werden. Sie bestätigen aber doch, was schon in

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 597

anderen Fällen beobachtet wurde, dass der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl die molekulare Rotation erhöht. (Siehe Fig. 1).

Es giebt noch einen Fall des Ersatzes von Wasserstoff durch Methyl, der hier erwähnt werden mag, nämlich im Aethylenalkohol oder Glycol. Das Substitutionsprodukt ist Pinakon oder Tetramethylglycol



Diff. für Ersatz
durch $\text{CH}_3 \times 4$

Pinakon	7,245	}	0,210
Glycol (2,943) + (1,023 × 4)	7,035		

Hier ist die Zunahme der Rotation bedeutend grösser als die für die Zusammensetzungsdifferenz gewöhnliche; dieser Ueberschuss ist doch bei weitem nicht viermal so gross, wie der beim Ersatz des einen Wasserstoffatoms in den gewöhnlichen Alkoholen. Aus der Untersuchung der Mono-, Di- und Trimethylderivate des Aethylenbromids erkennt man aber, dass der Einfluss dieses Ersatzes successiv kleiner wird; graphisch dargestellt, geben die Resultate eine gekrümmte Linie. Es ist wohl möglich, dass die Einführung des ersten Methyls in das Glycol mindestens beinahe eben so grossen Einfluss haben wird, wie es bei den einwerthigen Alkoholen der Fall ist.

Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs durch Methyl, Aethyl und andere normale Alkyle.

I. Aethyläther von Säuren.

Durch Ueberführung einer Säure in ihre Aether wird die magnetische Rotation erniedrigt.

Ameisensäure (1,671) + (1,023 × 2)	3,717	}	0,158
Ameisensaures Aethyl	3,564		
Essigsäure (2,525) + (1,023 × 2)	4,571	}	0,109
Essigsäures Aethyl	4,462		

Wenn wir die Säuren und Aether der homologen Säuren vergleichen, so erhalten wir für:

Propionsäure (3,462) + (1,023 × 2)	5,508	}	0,056
Propionsaures Aethyl	5,452		

Diese letzte Zahl 0,056 scheint eine constante, zwischen den Reihen der Säuren und denen ihrer Aether bestehende Differenz zu sein.

II. Andere, die normalen Alkyle enthaltende Aether.

Obwohl das Aethyl wahrscheinlich nicht ein wahres Glied der homologen Reihe ist, so übt dasselbe doch auf die magnetische Rotation in der Mehrzahl der Fälle einen normalen Einfluss aus. Aethylalkohol, bei welchem der Einfluss circa 0,035 höher ist als er sein sollte, bildet die Hauptausnahme. Dies ist auch bei der Reihe der Fettsäureäther der Fall, so dass — aus einem Vergleich des Propylacetats mit dem Aethylacetat zu schliessen — mit Ausnahme der Methyläther, alle die normalen Alkyle enthaltenden Säureäther dieselbe Reihen-Constante zu haben scheinen, und daher ihre Rotation durch dieselbe Formel¹⁾ ausgedrückt werden kann. (Siehe Fig. 3).

III. Methyläther.

Der Ersatz vom Hydroxyl-Wasserstoff einer Säure durch Methyl verursacht eine weit grössere Abnahme der magnetischen Rotation, als die Substitution durch Aethyl.

Nochmals die Säuren, die keine Homologen besitzen, als Beispiele nehmend, haben wir:

Ameisensäure (1,671) + 1,023	2,694	} 0,199
Ameisensaures Methyl	2,495	
Essigsäure (2,525) + 1,023	3,548	} 0,186
Essigsäures Methyl	3,362	

In Fig. 3 sind Linien für die Methyläther denen der Aethyläther parallel gezogen worden. Man wird aber bemerken, dass die für ameisensaures und essigsäures Methyl gefundenen Resultate mit diesen Linien nicht genau zusam-

¹⁾ Nachdem dieses geschrieben, sind Bestimmungen der magnetischen Rotation des Propylpropionats und Propylformiats ausgeführt und dieser Mittheilung hinzugefügt worden. Man bemerkt, dass diese Körper wirklich niedrigere Zahlen ergeben, als die entsprechenden Aethyläther. Es ist daher wahrscheinlich, dass die in Fig. 3 für Propyl- und höhere Alkyläther angegebene Linie etwa 0,02 bis 0,03 niedriger sein sollte, als die der Aethyläther.

menfallen. Der Unterschied ist so klein, dass er von den Beobachtungsfehlern herrühren mag. Da aber die Methyläther viel mehr als die Aethyläther von den Säuren abweichen, so ist es auch möglich, dass die zwei in Frage stehenden Aether sich den Aethyläthern doch nicht genau parallel verhalten.

Buttersäure (4,472) + 1,023	5,495	}	0,108
Buttersaures Methyl	5,387		

Diese Differenz würde ohne Zweifel auch für die anderen Methyläther der Fettsäuren gefunden werden. Die Reihen-Constante beträgt für dieselben 0,273.

Die weitere Betrachtung der Methylester muss im Zusammenhange mit den Aethylestern geschehen, weil sie sich auf die Ester der Oxalsäurereihe bezieht. Hier sind die Säuren selbst feste Körper und konnten daher nicht untersucht werden. Man wird bemerken, dass die Reihen-Constante der Methylester um 0,052 niedriger ist, als die der Aethylester.

Da die Säuren der Oxalsäurereihe zweiwerthig sind, so ist zu erwarten, dass der Ersatz der zwei Hydroxyl-Wasserstoffatome durch Alkyle eine circa zweifach so grosse Differenz der magnetischen Rotation hervorrufen werde, als bei den einwerthigen Säuren.

Folgende vergleichbare Verbindungen sind untersucht worden. (Siehe Fig. 7).

Malonsaures Aethyl	7,410	}	0,084
„ „ Methyl (5,280) + (1,028 × 2)	7,326		
Bernsteinsaures Aethyl	8,880	}	0,108
„ „ Methyl (6,231) + (1,028 × 2)	8,277		

Mittel 0,094 = 0,047 × 2

Hieraus folgt, dass die Einführung zweier Methyle an Stelle der Hydroxyl-Wasserstoffatome der zweiwerthigen Säuren in der That die magnetische Rotation fast zweimal so weit herabdrückt, als die Einführung des einen Methyls in den Fettsäuren. Wahrscheinlich ist die etwas niedrigere Zahl, die erhalten wurde, nicht zufällig, vielmehr wird das zweite Methyl einen etwas kleineren Einfluss ausüben, als das erste.

IV. Oxyde (Aether).

Der Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs der Alkohole durch Alkyle, scheint demselben Gesetz zu folgen, wie der bei den Säuren.

Aethylalkohol (2,780) + (1,023 × 2)	4,826	}	0,049
Aethyläther	4,777		

Diese Zahl weicht nur um 0,007 von der bei den Fettsäureäthern gefundenen Differenz ab. (Siehe Fig. 1).

Einfluss des Carboxyls auf die magnetische Rotation der Verbindungen.

Die Rotation dieses Complexes (COOH) ist offenbar gross, doch übt sie merkwürdigerweise einen verringernden Einfluss auf die magnetische Rotation mit ihr verbundener Alkyle aus. So sinkt — wenn man natürlich dem Unterschiede der Zusammensetzung Rechnung trägt — die Rotation der Ameisensäure um 0,169 in Folge des Ersatzes von deren Wasserstoffatom durch Methyl bei der Bildung der Essigsäure und nochmals um 0,086 durch die weitere Einführung von Methyl zur Bildung von Propionsäure. Der Einfluss ist kleiner, wenn der Wasserstoff des CO.OH durch Aethyl ersetzt wird, die Differenz zwischen der Rotation des Ameisensäureäthers und der des Essigsäureäthers beträgt nur 0,125; die weitere Abnahme für Propionsäureäther nur 0,033. (Siehe Fig. 3).

Die molekulare Rotation des Oxalsäureäthers lässt erkennen, dass die Differenzen hier etwa zweimal so gross sind als bei den einbasischen Säuren. Zwischen Aethyloxalat und Aethylmalonat beobachtet man z. B. eine Abnahme der Reihen-Constante von 0,269, welche der doppelten, zwischen Aethylformiat und Aethylacetat stattfindenden Abnahme entspricht, und zwischen Aethylmalonat und Aethylsuccinat ist eine weitere Abnahme von 0,053, die ein wenig kleiner ist, als die doppelte Differenz zwischen Aethylacetat und Aethylpropionat.

Der Einfluss des Carboxyls ist sehr merkwürdig, da er dem der Halogene und des Hydroxyls, welche die Reihen-

Constante erhöhen, entgegengesetzt ist. Bei den Aethern der zweibasischen Säuren scheint diese Gruppe ihren Einfluss viel weiter hinauf geltend zu machen, als bei den einbasischen Säuren, insofern die successive Einführung von Methyl, Aethyl oder anderer Alkyle in das Methylen des Malonsäureäthers oder in das Aethylen des Bernsteinsäureäthers die relative Rotation continuirlich herabdrückt. Dies ist in Fig. 7 (Taf. VI) graphisch dargestellt, woraus man erkennt, dass die Einführung von Methyl in Succinsäureäther zur Bildung des Brenzweinsäureäthers die Reihen-Constante oder die relative Rotation um 0,056 verringert.

Dieser eigenthümlichen Eigenschaft des Carboxyls, die Rotation der Alkyle, besonders der mit demselben in unmittelbarer Verbindung stehenden, herabzudrücken, ist wahrscheinlich die niedrige Rotation der Isobuttersäure und ihrer Derivate zuzuschreiben.

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff durch Hydroxyl.

Die Alkohole in ihrem Verhältniss zu den Paraffinen kommen zuerst in Betracht; Heptan und Heptylalkohol, sowie Isopentan und Isoamylalkohol seien als Beispiele gewählt:

Heptylalkohol	7,850	}	0,181
Heptan	7,669		
Isoamylalkohol (inaktiv)	5,959	}	0,209
Isopentan	5,750		

Für weitere Vergleiche müssen die berechneten Werthe der Paraffine benutzt werden:

Propylalkohol	3,768	}	0,191
Pentan (berechn.)	3,577		

Das Mittel dieser drei Zahlen ist 0,194. Zwei weitere Beispiele bieten das Glycol und Glycerin dar:

Glycol	2,943	}	0,889 = 0,194 × 2
Aethan (berechn.)	2,554		
Glycerin	4,111	}	0,584 = 0,178 × 3
Propan (berechn.)	3,577		

Diese Zahlen beweisen, dass der Einfluss des Hydroxyls auf die molekulare Rotation mit der successiven Einführung

desselben stetig abnimmt. Dies geht auch daraus hervor. dass durch Abziehen des Werthes für Aethylalkohol von dem für das Glycol nur 0,163 für den Einfluss des zweiten Hydroxyls resultirt, gegen 0,226 für das erste. Da aber der Aethylalkohol in seiner Rotation etwas abnorm ist, so muss noch ein anderer Vergleich angestellt werden. Wie erwähnt, beträgt die den Einfluss der Einführung des ersten Hydroxyls in die Paraffine ausdrückende Mittelzahl: 0,194. Wenn man diese Zahl von dem aus dem Vergleich des Propans mit dem Glycerin gewonnenen Werthe für drei Hydroxyle abzieht, so erhält man 0,340 für den Einfluss des zweiten und des dritten Hydroxyls.

Der Einfluss der Ersetzung des Wasserstoffs der Aldehyde durch Hydroxyl zur Bildung der Säuren wird aus dem folgenden Vergleiche ersichtlich:

Essigsäure	2,525	} 0,140
Aethylaldehyd	2,385	
Propionsäure	3,462	} 0,130
Propionaldehyd	3,332	
Isovaleriansäure	5,635	} 0,148
Isovaleraldehyd	5,487	
Oenanthylsäure	7,552	} 0,130
Oenanthol	7,422	
		Mittel 0,137

Man erkennt daraus, dass sowohl bei den Paraffinen wie bei den Aldehyden die Einführung eines Hydroxyls an der Stelle eines Wasserstoffatoms die molekulare Rotation erhöht. In dem letzteren Fall ist der Einfluss etwas kleiner als in dem ersten, ein Resultat, welches aller Wahrscheinlichkeit nach dem Vorhandensein von CO in der Verbindung zuzuschreiben ist. (Siehe Fig. 11, Taf. VII).

Einfluss des Sauerstoffs auf die magnetische Rotation der Verbindungen.

Der Einfluss des Ersatzes von 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff kann durch den Vergleich eines Aldehydes mit einem Paraffine erkannt werden:

Heptan	7,669	} 0,247
Oenanthol	7,422	

Hier zeigt sich eine bedeutende Verringerung, ein Resultat, welches anscheinend dem bei der Einführung des Sauerstoffs zur Bildung von Hydroxyl erhaltenen entgegen-
gesetzt ist. Wir müssen aber den Werth der zwei weg-
genommenen Wasserstoffatome (s. w. u.) in Betracht ziehen;
wir werden dann sehen, dass der zwei Wasserstoffatome an
demselben Kohlenstoffatome ersetzende Sauerstoff fast den
doppelten Einfluss ausübt, im Vergleich mit dem zugleich
mit Kohlenstoff und Wasserstoff verbundenen At. Sauerstoff.

Ersatz des Wasserstoffs durch Acetyl.

Zwei Acetyl-derivate, der Acetessigäther und der Acet-
succinsäureäther, sind untersucht und mit den nicht-acetyli-
rten Verbindungen verglichen worden:

Aethyl Acetoacetat	6,501	} 2,039
„ Acetat	4,462	
„ Acetsuccinat	10,343	} 1,963
„ Succinat	8,380	

Dieser Zuwachs ist etwas geringer als einer Zunahme
von $\text{CH}_2 \times 2 = 2,046$ entspricht, obwohl das Acetyl Methyl
enthält, ein Resultat, das ohne Zweifel dem Vorhandensein
von Carbonyl: CO in dem Acetyl zugeschrieben werden muss.

Man sieht, dass der Einfluss des Acetyls um 0,07
kleiner ist bei dem Acetosuccinat als bei dem Acetessig-
äther. Bis diese Körper eingehender untersucht worden
sind, wäre es gewagt zu sagen, ob dieser Unterschied zu-
fällig oder grösser ist, als er sein sollte. Das letzte wird
für das wahrscheinlichste gehalten.

Ungesättigte Verbindungen.

I. Gesättigte Verbindungen — 2H.

Der einzige bis jetzt untersuchte Kohlenwasserstoff dieser
Reihe ist das Amylen (Trimethyäthylen); die molekulare
Rotation wurde = 6,121 gefunden.

Wenn wir annehmen, dass die Rotation der normalen
Olefine in demselben Grade von der der Paraffine abweicht,
wie die des Allylkohols von der Rotation des Propyl-

alkohols, so wird die des normalen Amylens 6,541 sein. Das Vorhandensein der Methyle würde also in diesem Falle die Rotation erniedrigen anstatt erhöhen. Dies wäre sehr merkwürdig; ehe jedoch andere Olefine untersucht worden sind, können wir keine sicheren Schlüsse daraus ziehen.

Die Differenz der magnetischen Rotation gesättigter und ungesättigter Verbindungen ergibt sich aus den folgenden Beispielen:

Aethyl Crotonat (oder Methylakrylat)	7,589	}	1,112
„ Butyrat	6,477		
„ Oleat	21,909	}	1,112
„ Stearat (berechn.)	20,797		
„ Allylmalonat	11,281	}	0,914
„ Propylmalonat	10,367		
Allylalkohol	4,882	}	0,914
Propylalkohol	3,768		

Diese Differenzen der Rotation lassen erkennen, ob ein Körper ein gesättigter wäre oder nicht. Man wird sehen, dass die einbasischen Säuren einen etwas grösseren Unterschied aufweisen, als der Allylalkohol und Allylmalonsäure-äther. Die Halogen-Derivate sind weiter unten besprochen (Siehe Fig. 6, Taf. VI).

II. Gesättigte Verbindungen — 4H.

Ein Beispiel dieser Art ist untersucht worden, aber die Reinheit des verwendeten Präparats war nicht ganz sicher:

Aethyl Diallylmalonat	14,998	}	0,648
Aethyl Allylmalonat (11,281) + (1,023 × 3)	14,350		

Es ist nicht zweifelhaft, dass Körper dieser Natur bedeutend grössere Rotationen besitzen, als die der oben besprochenen Gruppe I.

Halogen enthaltende Verbindungen.

I. Chloride der normalen Alkyle.

Der Einfluss des Chlors besteht in der Erhöhung der magnetischen Rotation der dasselbe enthaltenden Körper.

Folgende normale Verbindungen sind untersucht worden:

Aethylchlorid	4,039
Propylchlorid	5,056
Octylchlorid	10,128

Das Aethylchlorid konnte wegen seiner niedrigen Siedetemperatur nicht so genau untersucht werden, wie zu wünschen gewesen wäre.

Die Rotation der Chloride ist circa 1,480 höher als die der entsprechenden Paraffine: die Reihen-Constante ist 1,988 gegen 0,508 für die Paraffine. (Siehe Fig. 10, Taf. VII).

II. Bromide der normalen Alkyle.

Diese Verbindungen haben stärkere Rotationen als die Chloride. Folgende Werthe wurden erhalten:

Methylbromid	4,644
Aethylbromid	5,851
Propylbromid	6,885
Octylbromid	12,025

Neue Bestimmungen des Methylbromids sind wünschenswerth. Die Rotation dieser Reihe ist um 3,308 höher, als die der entsprechenden Paraffine: die Reihen-Constante beträgt 3,816. (Siehe Fig. 9, Taf. VII).

III. Jodide der normalen Alkyle.

Die Rotationen dieser Körper sind sehr gross:

Methyljodid	9,009
Aethyljodid	10,075
Propyljodid	11,080
Octyljodid	16,197

Die Reihen-Constante ist 8,011, also 7,503 höher als die der Paraffine. Man erkennt, dass die Rotation des Jodäthyls im Verhältniss ein wenig höher ist, als die des Jodpropyls. Obwohl die Differenz sehr gering ist, so scheint es doch, wenn man die andern Reihen in Betracht zieht, als wenn die Halogen-Derivate des Aethyls streng genommen der homologen Reihe nicht angehören. (Siehe Fig. 8, Taf. VII).

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff der Halogen-Derivate normaler Alkyle durch Methyl.

Hier ist der Einfluss auf die magnetische Rotation dem der früher besprochenen Fälle ähnlich. Im Folgenden ist

606 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

ein Vergleich zwischen den normalen, Iso-, und secundären Verbindungen angestellt:

Chloride.

Isopropylchlorid	5,159	}	0,103
Normales Propylchlorid	5,056		
Isobutylchlorid	6,144	}	0,064
Normales Butylchlorid (berechn.)	6,080		
Isoamylchlorid	7,168	}	0,065
Normales Amylchlorid	7,103		
Secundäres Octylchlorid	10,248	}	0,076
Normales Octylchlorid (berechn.)	10,172		
		Mittel	0,077

Reihen-Constante = 2,068.

Bromide.

Isopropylbromid	7,008	}	0,118
Normales Propylbromid	6,885		
Isobutylbromid	8,003	}	0,095
Normales Butylbromid (berechn.)	7,908		
Isoamylbromid	9,042	}	0,111
Normales Amylbromid (berechn.)	8,931		
		Mittel	0,108

Reihen-Constante = 3,924.

Jodide.

Isopropyljodid	11,182	}	0,102
Normales Propyljodid	11,080		
Isobutyljodid	12,199	}	0,096
Normales Butyljodid (berechn.)	12,103		
Isoamyljodid	13,200	}	0,074
Normales Amyljodid (berechn.)	13,126		
Secundäres Hexyljodid	14,229	}	0,080
Normales Hexyljodid (berechn.)	14,149		
		Mittel	0,088

Reihen-Constante = 8,099.

In diesen Tabellen sind die Halogen-Derivate des Isopropyls mit aufgeführt. Dies ist der Bequemlichkeit wegen geschehen; doch scheint es zweifelhaft, ob sie eigentlich mit den anderen zusammen classificirt werden sollten, da sie das Radical CH_2 nicht enthalten. Man sieht auch, dass die für sie erhaltenen Rotationen ein wenig grösser sind, als die für die anderen Isokörper gefundenen. (Siehe Fig. 8, 9, 10.)

Die weitere Einführung des Methyls ist nur in dem Falle der tertiären Chloride und Bromide des Trimethylcarbins untersucht worden. Diese aber verursacht, wie bei den Alkoholen, eine weitere Zunahme der Rotation:

Tertiäres Butylchlorid — Trimethyl-		
carbinolchlorid	6,257	}
Isobutylchlorid	6,144	
Tertiäres Butylbromid	8,238	}
Isobutylbromid	8,008	

(Siehe Fig. 9 und 10).

Bei den Alkoholen wurde bemerkt, dass der Propylalkohol sich in einer abnormen Weise verhielt, indem er weit höhere Differenzen der Rotation, als die erwarteten, ergab. Unter den Bromiden finden wir eine gleich grosse Anomalie bei dem Trimethylcarbinbromid. Bei der Betrachtung der für die vorhergehenden Halogenverbindungen erhaltenen Zahlen finden wir, dass die Iso- und secundären Chloride und Jodide nicht ganz so grosse Abweichungen von den normalen zeigen, wie in den schon besprochenen Fällen. Die Bromide aber geben Differenzen, welche grösser sind, als die der Chloride und Jodide, denen der anderen Verbindungen aber fast gleich kommen. (Vergl. Fig. 1, 2, 3, 8, 9, 10).

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff im Isopropylchlorid durch Aethyl.

Bei der Betrachtung des tertiären Amylalkohols (Dimethyläthylcarbinol) wurde erwähnt, dass die Rotation durch Einführung von Aethyl, statt erhöht zu werden, bis zu der eines secundären oder Iso-Alkohols herabgedrückt wird. Dasselbe findet man bei dem Dimethyläthylcarbinchlorid, dessen Rotation fast die nämliche ist wie die des Isoamylchlorids (Siehe Fig. 10):

Dimethyläthylcarbinylchlorid . . .	7,182	}
Isoamylchlorid	7,168	

608 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation
Chlor-, Brom- und Jod-Substitutionsderivate der
Monocarbonverbindungen.

Chlormethyl, als Gas, konnte nicht untersucht werden:

Kohlenstofftetrachlorid	6,582	} 1,023
Chloroform	5,559	
Methylenchlorid	4,313	

Aus diesen Werthen erkennt man, dass, mit Methylenchlorid anfangend, die successive Einführung des Chlors keine gleichartige Erhöhung der Rotation hervorruft, sondern dass diese Erhöhung zwischen Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid kleiner wird.

Bromoform	11,626	} 3,506
Methylenbromid	8,110	
Methylbromid	4,644	

In diesem Falle ist nur eine sehr kleine Differenz des Ersetzungswerthes bemerkbar; das letzte Bromatom übt den grösseren Einfluss aus.

Methylenjodid	18,827	} 9,818
Methyljodid	9,009	

Der durch Eintritt des zweiten At. Jod geübte Einfluss ist grösser als die Rotation des Methyljodids selbst. Jod wirkt also wie das Brom, aber noch energischer. (Siehe Fig. 12, 13, 14, Taf. VII).

Einfluss der Einführung von Methyl in die Monocarbonhalogenverbindungen.

Wir haben hier die folgenden Beispiele zum Vergleiche:

Chloracetol	6,344	} 1,009
Aethylidenchlorid	5,335	
Methylenchlorid	4,313	
Bromacetol	10,137	} 1,037
Aethylidenbromid	9,100	
Methylenbromid	8,110	

(Siehe Fig. 4, Taf. VI).

Hier erhalten wir ein sehr merkwürdiges Resultat. Das Methyl übt nur den nämlichen Einfluss aus, wie die Zunahme von CH_2 in den homologen Reihen. Dies ist jedoch nur bei solchen Derivaten der Monocarbonverbindungen der Fall.

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 609

in denen die zwei Halogenatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Der einzige andere Fall dieser Art, der untersucht wurde, ist folgender:

Methylchloroform	6,740	} 1,181
Chloroform	5,559	

Nach Abzug der für die Zusammensetzungs-Differenz gewöhnlichen Zunahme von 1,023 erhalten wir den Werth 0,158 für den besonderen Einfluss in diesem Falle, was etwas mehr, als der bei den Isoverbindungen gefundene, ist. (Siehe Fig. 5).

Chlor- und Brom-Substitutions-Derivate der Dicarbonverbindungen.

Die folgenden Körper sind untersucht worden:

Monochloräthylenchlorid	6,796	} 1,311
Aethylenchlorid	5,485	
Aethylchlorid	4,039	
Monobromäthylenbromid	12,897	} 3,197
Aethylenbromid	9,700	
Aethylbromid	5,851	

Wir finden hier, dass durch den successiven Eintritt der Halogene die Differenzen abnehmen. Die Abnahme ist viel grösser bei den Brom- als bei den Chlor-Verbindungen. (Siehe Fig. 12 und 13).

Methyl-Derivate des Aethylenbromids.

Die folgenden Körper sind untersucht worden:

Trimethyläthylenbromid — Isoamylenbromid	12,947	} 1,057
Dimethyläthylenbromid — Isobutylenbromid	11,890	
Monomethyläthylenbromid — Propylenbromid	10,820	} 1,070
Aethylenbromid	9,700	

Nach Abzug des Werthes 1,023 erhielten wir die besondere, durch jedes Methyl hervorgerufene Zunahme:

$$1,057 - 1,023 = 0,034$$

$$1,070 - 1,023 = 0,047$$

$$1,120 - 1,023 = 0,097$$

Wir haben hier wieder ein Beispiel dafür, dass durch den successiven Ersatz der Einfluss des eingeführten Radicals vermindert wird. (Siehe die graphische Darstellung Fig. 4).

Chlor- und Brom-Derivate der Tricarbon- verbindungen.

Folgende Verbindungen sind untersucht und verglichen worden:

Trichlorhydrin	7,897	} 2,841 = 1,420 × 2
Propylchlorid	5,056	
Tribromhydrin	14,068	} 3,248
Propylenbromid	10,820	
Propylbromid	6,885	

Trimethylenbromid giebt eine um 0,479 niedrigere Rotation als Propylenbromid: nämlich 10,341. Diese Differenz, welche wahrscheinlich partiell von dem Vorhandensein eines Methyls im Propylenbromid herrührt, ist auffallend gross und noch nicht zu erklären. (Siehe Fig. 12 und 13).

Einfluss der Vertheilung der Halogene in der Verbindung.

Der folgende Vergleich der Trichlor- und Tribrom-Verbindungen wurde angestellt, weil die Vertheilung der Halogenatome sich mit jeder Zunahme des Kohlenstoffs ändert. (Siehe Fig. 5).

		CH ₂ .
Chloroform	5,559	} 1,237 — 1,023 = 0,214
Chloräthylenchlorid . .	6,796	
Trichlorhydrin	7,897	} 1,101 — 1,023 = 0,078
Bromoform	11,626	
Bromäthylenbromid . .	12,897	} 1,271 — 1,023 = 0,248
Tribromhydrin	14,068	

Man lernt daraus, dass durch Aenderung der Vertheilung der Halogene ein grösserer Einfluss auf die Rotation ausgeübt wird, als durch Aenderung der Zusammensetzung allein, und dass die Rotation sich vergrössert, je mehr die Halogene vertheilt werden.

Einfluss der Vereinigung des Vinylbromids mit Chlor.

Vinylbromid und sein Methylderivat, Brompropylen, haben für ungesättigte Körper sehr niedrige Rotationen. Das erste aber wird, wenn mit Chlor vereinigt, eine gesättigte Verbindung, und die Zunahme der Rotation ist grösser als die durch die Addition des Chlors gewöhnlich verursachte.

Ungesättigte Halogen-Derivate.

Die Vinyl- und die Allylreihe, welche untersucht worden sind, zeigen merkwürdige Differenzen in ihren molekularen Rotationen.

I. Vinyl-Reihe.

Vinylbromid, $\text{CH}_2 : \text{CHBr}$	6,220	} 0,369
Aethylbromid	5,851	
Bromopropylen oder Methylvinyl- bromid, $\text{CH}_3 . \text{CH} : \text{CHBr}$	7,295	} 0,410
Propylbromid	6,885	

II. Allyl-Reihe.

Allylchlorid	6,008	} 0,952
Propylchlorid	5,056	
Allylbromid	8,221	} 1,336
Propylbromid	6,885	
Allyljodid	12,788	} 1,708
Propyljodid	11,080	

Hier erhalten wir das höchst eigenthümliche Resultat, dass die Bromide des Vinyls und des Methylvinyls Rotationen geben, die von denen der normalen Reihen nur um 0,390 abweichen, während das Allylbromid eine fast $3\frac{1}{2}$ mal so grosse Abweichung zeigt, nämlich 1,336.

Man bemerkt, dass die zwischen den Halogenverbindungen der normalen und der ungesättigten Körper bestehenden Differenzen nicht wie in den anderen Reihen die nämlichen für alle Halogene sind, vielmehr wachsen sie mit dem Atomgewicht der Halogene. (Siehe Fig. 6, untere Hälfte).

Bemerkungen über Aethyl-Malonat und seine Derivate sowie über Aethyl-Acetoacetat.

Einige dieser Derivate wurden schon erwähnt, folgende sind noch nicht besprochen worden:

Aethyl-Methylmalonat (Isosuccinat)	8,326
„ -Dimethylmalonat	9,268
„ -Aethylmalonat	9,272
„ -Diäthylmalonat	11,197

Unter diesen Körpern geben das Aethyl-Aethylmalonat und das Aethyl-Dimethylmalonat fast die nämliche Rotation.

Dies ist analog dem, was wir schon bei den Fettsäuren gefunden haben, insofern Dimethylessigsäure (Isobuttersäure) und Aethylessigsäure (Buttersäure) gleiche Rotationen ergeben. Man erwartete, dass Aethylmalonsäureäther das erste, und Propylmalonsäureäther das zweite Glied einer homologen Reihe bilden werden. Der letztere zeigt aber eine Rotation, welche im Verhältniss 0,072 höher ist als die des Propylderivats. Die Rotation des Diäthylmalonsäureäthers ist bedeutend niedriger, als die des Monäthylmalonsäureäthers (natürlich mit Berücksichtigung des Unterschieds der Zusammensetzung). Ob dies der reducirenden Wirkung der zwei Carboxyle zuzuschreiben ist, lässt sich vorläufig nicht sagen. Rotationen, die denen der homologen Reihen entsprechen, sind bis jetzt für Derivate des Malonsäureäthers nicht gefunden worden.

Vergleichende Betrachtungen des Acetessigäthers und seiner Derivate werden von Interesse sein, da man erwarten darf, dass seine Derivate sich ähnlich wie die des Malonsäureäthers verhalten werden. Die Rotation des Allylacetessigäthers z. B. weicht von der des Acetessigäthers in fast gleichem Maasse ab, wie die des Allylmalonsäureäthers von der des Malonsäureäthers:

Aethyl-Allylacetacetat	10,382	} 3,881
„ -Acetacetat	6,501	
„ -Allylmalonat	11,281	} 3,871
„ -Malonat	7,410	

Nach Abzug von $1,023 \times 3$ von diesen Zahlen (um die Aenderung der Zusammensetzung zu berücksichtigen) erhält man 0,812 und 0,802, eine kleinere Differenz als die gewöhnliche zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen oder zwischen Propyl- und Allyl-Malonsäureäther. Diese Aehnlichkeit zwischen diesen Allyl-Derivaten macht es wahrscheinlich, dass Propylacetessigäther in derselben Weise von Acetessigäther abweichen werde, wie Propylmalonsäureäther von Malonsäureäther, und dass der Acetessigäther in der That Derivate geben wird, die sich, in Bezug auf ihre Rotation, in derselben Weise verhalten wie die Derivate des Malonsäureäthers.

Bemerkungen über die Succinsäurereihe.

Nach der Untersuchung der Aether dieser Reihe scheint die Succinsäure das erste Glied der homologen Reihe zu sein, obwohl die Glutarsäure, wie schon bemerkt, das erste Glied sein sollte, da sie ein mit Carboxyl nicht verbundenes Methyl CH₃ enthält. Leider habe ich diese Säure nicht untersuchen können. Ich glaube, dass sie diese Stelle doch einnimmt, dass aber die Reihen-Constanten derselben und der Succinsäure sehr nahe zusammen liegen. In der That ist die Reihen-Constante des Succinsäureäthers ein wenig grösser als die des Korksäure- und des Sebacinsäureäthers. In der Figur habe ich sie gleich angenommen, da die Differenz nur sehr klein ist. (Siehe Fig. 7).

Derivate des Aethylen- und Aethyliden-Glycols.

Folgende Verbindungen sind untersucht worden:

Aethylen-Acetat	6,454
„ -Propionat	8,318
Dimethylacetal	4,647
Diäthylacetal	6,968

Leider sind bis jetzt keine anderen Verbindungen untersucht worden, mit denen obige Resultate verglichen werden können. Die erhaltenen Zahlen scheinen untereinander zu harmoniren. Mindestens ist dies so, wenn man aus den folgenden ungefähren Vergleichen schliessen darf.

Aethylen-Acetat	6,454	} 3,511
Glycol	2,948	

Diese Differenz zeigt den Einfluss an, der durch den Ersatz zweier Hydroxyl-Wasserstoffatome durch Acetyl hervorgerufen wird. Der Einfluss einer einmaligen Substitution beträgt demnach 1,755.

Propyl-Acetat	5,487	} 1,719
Propylalkohol	3,768	

Die Differenz weicht von der obigen nicht sehr ab.

Aethyl-Propionat	8,318	} 5,375
Glycol	2,943	

Die Differenz veranschaulicht den Einfluss, der durch den Ersatz zweier Hydroxyl-Wasserstoffatome durch Propionyl verursacht wird, also 2,687 für eine Substitution.

Propylpropionat ¹⁾	6,475	} 2,707
Propylalkohol	3,768	

Diese Differenz stimmt mit der obigen sehr nahe überein.

Mit den Acetalen oder Aethern (Oxyden) des Aethyliden-Glycols können ebenfalls ungefähre Vergleiche angestellt werden. Es ist schon bemerkt worden, dass, wenn eine Säure in ihren Methyläther, resp. Aethyläther übergeführt wird, die Reihen-Constante um 0,108, resp. 0,056 herabsinkt. Die relative Differenz zwischen Aethylalkohol und Aethyläther beträgt 0,049; es ist offenbar passend, diese Zahl beim Vergleich zwischen einem Alkohol und einem Oxyd zu verwenden: bei der Methylverbindung aber kann man nur von der obigen Zahl Gebrauch machen. Um dann den Werth des Aethylidenglycols zu finden, muss man von der Rotation seines Aethers die der Differenz der Zusammensetzung entsprechende Zahl abziehen, und dann zu dem Resultat eine der obigen Zahlen zweimal hinzu addiren, um die Rotation eines Aethers in die eines Alkohols überzuführen:

Methylacetal	4,647	
$\text{CH}_2 \times 2 = 1,023 \times 2$	2,046	
	<u>2,601</u>	
0,108 $\times 2$	0,216	
	<u>2,817</u>	Aethylidenglycol?
Aethylacetal	6,968	
$\text{CH}_2 \times 4 = 1,023 \times 4$	4,092	
	<u>2,876</u>	
0,049 $\times 2$	0,098	
	<u>2,974</u>	Aethylidenglycol?

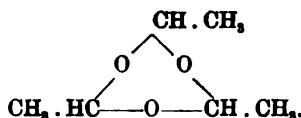
Die letzte Zahl kommt der des Glycols sehr nahe: wenn aber ein Unterschied zwischen dem Aethylen- und dem Aethylidenglycol besteht ähnlich dem zwischen dem Aethylen- und den Aethylidenchlorid gefundenen, so ist doch die erste Zahl beinahe richtig.

Paraldehyd.

Diese Verbindung darf als ein Oxyd des Aethylidens angesehen werden:

¹⁾ Mit den kürzlich gemachten neuen Bestimmungen des Propyl-Propionats gestaltet sich dieser Vergleich wie folgt:

Propyl-Propionat	6,429	} 2,661
Propylalkohol	3,768	



Seine molekulare Rotation beträgt 6,662. Bis jetzt sind keine Substanzen untersucht worden, mit denen dieser Körper sich vergleichen lässt.

Magnetisches Drehungsvermögen gebundener Elemente.

Wenn man den Werth 1,023, welcher der magnetischen Rotation der mit anderen Radicalen in Verbindung stehenden CH_2 -Gruppe entspricht, so oft von der Rotation eines Paraffins abzieht, als dieses Kohlenstoffatome enthält, so erhält man einen Rest, welcher den Werth für 2H vorstellt:

Heptan	7,669	
$\text{CH}_2 \times 7 = 1,023 \times 7$	7,161	
	0,508	= 2H oder
	0,254	= H

Halbirt man ferner den Werth eines, eine gerade Zahl Kohlenstoffatome enthaltenden Paraffins, so sollte das Produkt dem Werth eines Alkyls entsprechen: z. B. Hexan = $6,646 \div 2 = 3,323$, welche Zahl den Werth des Propyls dargestellt. Wenn diese Zahl von der Rotation des entsprechenden Paraffins abgezogen wird, so erhält man wiederum $H = 0,254$.

Ziehen wir endlich von dem Werthe für CH_2 , den für 2H ab, so resultirt 0,515 als Werth für 1 At. C.

Mittelst dieser Werthe erhalten wir folgende Werthe für die Halogene:

Propylchlorid	5,056	}	1,733
Propyl	3,323		
Propylbromid	6,885	}	3,562
Propyl	3,323		
Propyljodid	11,080	}	7,757
Propyl	3,323		

Der Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff durch Hydroxyl in den Paraffinen ist schon besprochen worden; wie schon erwähnt, ist in diesem Falle der Werth für Sauerstoff gleich 0,194, bei dem Hydroxyl der Säuren beträgt er 0,137.

Wenn aber der Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff in einer Kohlenstoffverbindung ersetzt und dabei Carbonyl bildet, so wird die Rotation der Verbindung um 0,247 vermindert; daraus folgt, dass der Werth dieses Sauerstoffs viel geringer ist als der von 2H, nämlich 0,261 unter diesen Bedingungen beträgt. Dies Resultat stimmt mit den Beobachtungen über das Brechungsvermögen der Körper überein, da der in dieser Weise verbundene Sauerstoff, sowie auch der in ungesättigten Verbindungen enthaltene Kohlenstoff hier besondere Werthe besitzen.

Diese Werthe lassen sich gut verwerthen, so lange sie für die Reihe, aus der man sie abgeleitet hat, benutzt werden; werden sie aber bei anderen homologen Reihen angewendet, so geben sie nur annähernd stimmende Resultate.

Hydroxyl-Sauerstoff ergibt den Werth von 0,194 für Alkohole, und 0,137 für Säuren. Bei den Halogenverbindungen ändert sich die Rotation, wie schon erwähnt, einmal mit der successiven Substitution (wie im Kohlenstofftetrachlorid), sodann mit der verschiedenen Zahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatomen, mit der Art der Vertheilung der Halogene u. s. w.; und dieser Wechsel des Werthes nimmt zu, je grösser das Atomgewicht des Elementes wird.

Das Variiren der magnetischen Rotation der Verbindungen ist offenbar sowohl den Unterschieden der molekularen Anordnung der Elemente wie der Zusammensetzungs-Differenz zuzuschreiben. Dies ist ein besonders wichtiges Ergebniss dieser Arbeit; da keine andere, bis jetzt untersuchte physikalische Eigenschaft der Körper eine derartige Abhängigkeit in so deutlicher Weise aufweist. Man darf annehmen, dass die Bestimmung der magnetischen Rotation der Verbindungen dem Chemiker von grossem Werthe sein werde, indem sie zu Schlüssen über die Constitution und Zusammensetzung der zu untersuchenden Körper führen wird.

In der folgenden Tabelle sind die Formeln angegeben, mittelst deren die magnetische Rotation der 26 Reihen angehörenden Körper berechnet werden können, und zwar in den meisten Fällen mit grosser Genauigkeit. Der Fehler, welcher in einer, nur aus einem Beispiel abgeleiteten Reihen-Constante

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 617

vorhanden sein mag, wird wahrscheinlich 0,01—0,03 nicht übersteigen.

Formeln für die Berechnung der magnetischen Rotation der den verschiedenen Reihen angehörenden Körper.

	Zusammen- setzung	Reihen- Const. für nCH ₂
Paraffine	C _n H _{2n+2}	0,508 + n (1,023)
Isoparaffine	"	0,621 "
Alkohole	C _n H _{2n+2} O	0,699 "
Iso- und secund. Alkohole	"	0,844 "
Oxyde	"	0,642 "
Iso-Oxyde	"	0,932 "
Aldehyde	C _n H _{2n} O	0,261 "
Iso-Aldehyde und Ketone	"	0,375 "
Fettsäuren	C _n H _{2n} O ₂	0,393 "
Iso-Fettsäuren	"	0,509 "
Aether d. Ameisens. (Aethyl- u. höhere)	"	0,495 "
" " Essigsäure (" " ")	"	0,370 "
" " " (mit Iso-Alkylen)	"	0,485 "
Methyläther der Fettsäuren	"	0,273 "
Aether d. Fettsäuren (Aethyl- u. höhere)	"	0,337 "
Isoäther d. Fettsäuren (Aethyl- u. höhere)	"	0,449 "
Methyläther der Succinsäure-Reihe	C _n H _{2n-2} O ₄	0,093 "
Aethyläther " " " "	"	0,196 "
Isoäther der Succinsäure-Reihe	"	0,422 "
Chloride	C _n H _{2n+1} Cl	1,988 "
Iso- und secund. Chloride	"	2,068 "
Bromide	C _n H _{2n+1} Br	3,816 "
Iso- und secund. Bromide	"	3,924 "
Jodide	C _n H _{2n+1} J	8,011 "
Iso- und secund. Jodide	"	8,099 "
Aethyläther d. unges. einbasisch. Säuren	C _n H _{2n-2} O ₂	1,451 "

Manche andere Punkte giebt es noch, welche hier besprochen werden könnten, — z. B. die Differenz der Rotation zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen etc. — Bei dem jetzigen Stand der Untersuchung ist es jedoch zweckmässig, die bezüglichen Resultate so, wie sie in dieser Abhandlung mitgetheilt sind, zu lassen. Mehrere Reihen von Verbindungen, welche auch andere als die in dieser Mittheilung besprochenen Elemente enthalten, müssen noch unter-

sucht werden. Für die Untersuchung mancher Reihen — wie z. B. der Nitrates, der Nitrite, der Nitroverbindungen, so wie der aromatischen Körper — habe ich schon die nöthigen Einrichtungen getroffen. Die Prüfung der physikalischen Isomeren habe ich ebenfalls begonnen.

Eine Tabelle der bisher untersuchten Körper nebst ihrer molekularen Rotation ist beigegeben.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliessen, ohne meinem Assistenten, Dr. L. T. Thorne, für das Interesse, welches er dieser Arbeit gewidmet, für die Vorschläge, die er gemacht, sowie die Ausdauer und Sorgfalt, mit denen er mir bei deren Ausführung beigestanden hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Alkohole (einwerthige).	Molekulare Rotation
Aethyl	2,790
Allyl	4,682
Iso-Amyl (activer)	5,948
„ „ (inactiver)	5,959
Amyl (tertiärer)	5,987
Iso-Butyl	5,936
Butyl (tertiärer)	5,122
Heptyl	7,850
Methyl	1,640
Octyl	8,890
„ (secundärer)	9,004
Propyl	3,768
Iso-Propyl	4,019
Alkohole (mehrwertige) und deren Ester.	
Glycol	2,943
Glycerin	4,111
Pinakon	7,245
Aethylen-Acetat (Glycol-Acetat)	6,454
Aethylen-Propionat	8,318
Aldehyde.	
Aethyl	2,885
Iso-Butyl	4,321
Oenanthyl	7,422
Propyl	3,332
Iso-Valeryl	5,487
Paraldehyd	6,662

Aether der einbasigen Säuren.	Molekulare Rotation
Aethyl-Acetat	4,462
„ -Acetoacetat	6,501
„ -Allylacetacetat	10,382
„ -Butyrat	6,477
„ -Iso-Butyrat	6,479
„ -Capronat	8,509
„ - α -Crotonat	7,589
„ -Formiat	3,564
„ -Nonat (Pelargonat)	11,571
„ -Oenanthat	9,541
„ -Oleat	21,909
„ -Propionat	5,452
„ -Iso-Valerat	7,615
Cetyl-Acetat	18,772
Isobutyl-Acetat	6,623
„ -Propionat	6,595
Methyl-Acetat	8,362
„ -Butyrat	5,887
„ -Formiat	2,495
Octyl-Acetat	10,601
Heptyl-Oenanthat	14,655
Propyl-Acetat	5,487
„ -Formiat	4,584
„ -Propionat	6,429
Aether der zweibasigen Säuren.	
Aethyl-Acetosuccinat	10,343
„ -Aethylmalonat	9,272
„ -Allylmalonat	11,281
„ -Diäthylmalonat	11,197
„ -Diallylmalonat	14,998
„ -Dimethylmalonat	9,268
„ -Isopropylmalonat	10,482
„ -Malonat	7,410
„ -Methylmalonat (Isosuccinat)	8,326
„ -Methylsuccinat (Pyrotartrat)	9,347
„ -Oxalat	6,654
„ -Propylmalonat	10,867
„ -Sebat	14,496
„ -Suberat	12,461
„ -Succinat	8,380
Isobutyl-Succinat	12,707
Methyl-Malonat	5,280
„ -Succinat	6,282

	Molekulare Rotation
Ketone.	
Aceton	3,514
Methyl-Propylketon	5,499
Olefin.	
Amylen	6,121
Oxyde (Aether).	
Aethyläther	4,777
Iso-Amyläther	11,168
Diäthylacetal	6,968
Dimethylacetal	4,647
Paraffine.	
Diisopropyl	6,784?
Heptan	7,669
Hexan	6,670
Iso-Hexan	6,769
Pentan	5,638
Iso-Pentan	5,750
Säuren.	
Ameisensäure	1,671
Buttersäure	4,472
Iso-Buttersäure	4,479
Caprylsäure	8,565
Essigsäure	2,525
Nonylsäure (Pelargonsäure)	9,590
Oenanthylsäure	7,552
Propionsäure	3,462
Valeriansäure	5,513
Iso-Valeriansäure	5,635
Halogen-Verbindungen.	
Bromide.	
Aethyl	5,851
Allyl	8,221
Iso-Amyl	9,042
Iso-Butyl	8,003
Tertiäres Butyl	8,238
Methyl	4,644
Octyl	12,025
Propyl	6,885
Iso-Propyl	7,008
Brompropylen $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH Br}$	7,295
Vinyl	6,220
Dibromide.	
Aethylen	9,700
Aethyliden	9,100
Iso-Amylen	12,947

	Molekulare Rotation
Iso-Butylen	11,890
Methylen	8,110
Propylen	10,820
„ (Bromacetol)	10,187
Trimethylen	10,341
Tribromide.	
Bromoform	11,626
Monobromäthylenbromid (Vinyltribromid)	12,897
Tribromhydrin (Allyltribromid)	14,068
Chloride.	
Aethyl	4,039
Allyl	6,008
Iso-Amyl	7,168
Tertiäres Amyl	7,182
Iso-Butyl	6,144
Tertiäres Butyl	6,257
Octyl	10,128
Secundäres Octyl	10,248
Propyl	5,056
Isopropyl	5,159
Dichloride.	
Aethylen	5,485
Aethyliden	5,335
Methylen	4,313
Propylen (Chloracetol)	6,344
Trichloride.	
Chloroform	5,559
Methylchloroform	6,740
Monochloräthylenchlorid (Vinyltrichlorid)	6,796
Trichlorhydrin (Allyltrichlorid)	7,897
Tetrachlorid.	
Kohlenstofftetrachlorid	6,582
Jodide.	
Aethyl	10,075
Allyl	12,788
Iso-Amyl	13,200
Butyl	12,199
Secundäres Hexyl	14,229
Methyl	9,009
Octyl	16,197
Propyl	11,080
Iso-Propyl	11,182
Methylenjodid	18,827
Bromäthylenchlorid	10,995

Cetyl-Acetat. — Krafft hat kürzlich nachgewiesen¹⁾, dass der gewöhnliche Cetylalkohol Octadecylalkohol enthält. Auch meine Beobachtungen zeigen, dass er kein einheitlicher Körper ist. Das zuerst untersuchte Präparat war durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den gewöhnlichen, von Kahlbaum bezogenen Cetylalkohol dargestellt, und wurde nicht fractionirt. Dasselbe besass eine höhere Dichte und eine kleinere magnetische Rotation, als die Substanz, mit der die S. 543 angegebenen Zahlen erhalten wurden. Bei dem, unter vermindertem Drucke vorgenommenen Fractioniren, siedete nur circa ein Drittel des Produkts zwischen den angegebenen Grenzen, und die Siedetemperatur stieg nach, und nach aber sehr langsam. Da die Fractionirung sehr sorgfältig ausgeführt wurde, so darf man wohl annehmen, dass das zuletzt untersuchte Präparat nahezu rein gewesen ist.

Sudbury bei Harrow (England).

Zur Kenntniss der Triphenylessigsäure:

von

K. Elbs und E. Tölle.

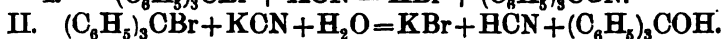
Die Triphenylessigsäure wurde im Jahre 1878 von E. und O. Fischer dargestellt.²⁾ Als Ausgangsmaterial diente das aus Triphenylmethan durch Oxydation gewonnene Carbinol, welches mit Phosphorpentachlorid in Triphenylmethylchlorid verwandelt und durch Erhitzen mit Quecksilbercyanid in Triphenylacetonitril übergeführt wurde. Die Verseifung desselben mit rauchender Salzsäure unter Druck lieferte die Säure. Die Umständlichkeit der Gewinnung und die geringe Ausbeute waren wohl der Grund, weshalb eine eingehende Untersuchung des interessanten Körpers bisher unterblieb. Als der eine von uns³⁾ eine bequemere Darstellung des Triphenylacetonitrils aus Triphenylmethylbromid und Cyankalium fand, war damit eine kleine Verbesserung, aber kein grosser Vortheil erreicht; denn einmal geht die Verseifung unter allen Umständen nur schwierig und unvollständig vor

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 17, 1627.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 260.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 17, 700.

sich und dann erfordert auch schon die Ueberführung des Bromides in das Cyanid ein genaues Einhalten ganz bestimmter Versuchsbedingungen, sonst bekommt man statt des Nitrils nur Carbinol, indem die Umsetzung nicht nach Gleichung I, sondern nach II sich vollzieht:



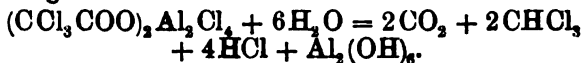
Um grössere Mengen Triphenylessigsäure darzustellen, wurde deshalb ihre Gewinnung durch Einwirkung von Benzol auf Trichloressigsäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid versucht.

Es war zu erwarten, dass die Reaction ganz analog verlaufe, wie die Einwirkung von Benzol auf Chloroform und Chloraluminium, wobei als Hauptprodukt Triphenylmethan, in beträchtlicher Menge Diphenylmethan und in untergeordnetem Maasse Anthracen entstehen. Die Trichloressigsäure, das Carboxyl-Chloroform, liess dem entsprechend als Hauptprodukt Triphenylessigsäure, als Nebenprodukte Diphenylessigsäure und γ -Anthracendicarbonsäure voraussehen.

Ein erster Versuch, mittels der Friedel-Craft'schen Reaction Triphenylessigsäure darzustellen, wurde unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel ausgeführt. Der Process verlief anscheinend normal unter so reichlicher Bildung eines weissgelben Körpers, dass der ganze Kolbeninhalt erstarrte. Bei nachheriger Destillation mit Wasserdampf ging zunächst der Schwefelkohlenstoff, dann fast die ganze Menge des zugesetzten Benzols über und schliesslich folgte unter anhaltender Kohlensäureentwicklung viel Chloroform, während der feste Körper allmählich bis auf einen kleinen, Triphenylessigsäure enthaltenden Rest verschwand. Das Benzol war also nur spurenweise in Reaction getreten und die gelbe feste Substanz musste durch Einwirkung von Trichloressigsäure auf Aluminiumchlorid entstanden sein. Durch einen Versuch wurde der Beweis hierfür erbracht. Trichloressigsäure in Schwefelkohlenstofflösung mit Chloraluminium erwärmt und nach Aufhören der Salzsäureentwicklung mit Dampf destillirt, lieferte genau die nämlichen Produkte. Leider gelang es nicht, die Verbindung der Trichloressigsäure mit Chloraluminium in einem zur Analyse brauchbaren Zustande zu erhalten; dieselbe ist sehr hygroskopisch, äusserst leicht zersetzlich und scheint überdies von wechselnder Zusammensetzung zu sein. Erst später erhielten wir über die in Rede stehende Verbindung bis zu gewissem Grade Aufschluss durch eine Arbeit von

Ad. Claus u. H. Merklin¹⁾, welchen es gelang, Verbindungen von Dichlorhydrin, Phenol, Resorcin mit Aluminiumchlorid zu gewinnen und zu analysiren.

Dem Dichlorhydrin- und Phenolderivat entsprechen folgende Formeln: $(C_3H_5Cl_2O)_2Al_2Cl_4$; $(C_6H_5O)_2Al_2Cl_2$. Eine analoge Zusammensetzung darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit unserer Trichloressigsäureverbindung zuschreiben, wodurch sich dann auch die Zersetzung durch Wasserdampf in Kohlensäure, Chloroform, Salzsäure und Thonerdehydrat ungezwungen erklärt:



Natürlich bleibt das Thonerdehydrat grösstentheils in der Salzsäure gelöst.

Da die durch den vorhandenen Schwefelkohlenstoff bedingte niedrige Temperatur voraussichtlich die Ursache war, wesshalb das Benzol nicht angegriffen wurde, arbeiteten wir von nun ab ohne denselben und fanden nachstehende Versuchsbedingungen als die günstigsten:

In einen Kolben werden 250 Grm. Aluminiumchlorid eingetragen, sofort mit 340 Grm. Benzol übergossen, 250 Grm. geschmolzene Trichloressigsäure zugesetzt und am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis die anfangs grüne gallertartige Masse in eine dicke, schwarze Flüssigkeit verwandelt ist; durch vorsichtigen Wasserzusatz geht dieselbe unter heftiger Reaktion in einen gelblichen, festen Körper über, der bei nachfolgender Destillation mit Wasserdampf immer etwas Chloroform liefert, also die früher besprochene Verbindung von Trichloressigsäure mit Aluminiumchlorid enthalten muss; die Hauptmenge bleibt als sandiges, hellgelbes Pulver im Kolben zurück und enthält neben vielen andern Produkten Triphenylessigsäure als Aluminiumsalz; durch Auskochen der getrockneten Masse mit Xylol geht nämlich nur sehr wenig freie Säure in Lösung. Man erwärmt zur Gewinnung der Triphenylessigsäure am besten mit verdünntem wässrigem Ammoniak, filtrirt und fällt mit verdünnter Salzsäure rohe Triphenylessigsäure als flockigen, blassgelben Niederschlag, welchen man aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute an reiner Triphenylessigsäure beträgt bloß 5%, der berechneten Menge. Der Schmelzpunkt liegt bei 264° C. Am besten krystallisirt die Säure und zwar in farblosen, gut ausgebildeten Prismen beim Erkalten einer heissen, alkoholischen Lösung; in Aether

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 18, 2932.

Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol ist sie schwerer löslich, als in Eisessig und in Alkohol.

Salze der Triphenylessigsäure.

Man sollte erwarten, dass durch Einführung dreier Phenylgruppen für 3 Wasserstoffatome die sauren Eigenschaften der Essigsäure vermehrt würden; dies ist jedoch nicht der Fall, die Triphenylessigsäure ist eine so schwache Säure, dass nach dem gewöhnlichen Verfahren ihre neutralen Salze gar nicht gewonnen werden können. Es muss das durch die Bindung der Carboxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom bedingt sein; denn die Trimethylessigsäure bildet auch wenig beständige und leicht saure Salze¹⁾ und von der Ditolyphenylessigsäure konnten reine Salze überhaupt nicht erhalten werden²⁾; aus alkalischer Lösung wird dieselbe schon durch Kohlensäure ausgefällt.

Ammoniumsalz.

In wässrigem Ammoniak ist die Triphenylessigsäure leicht löslich; die beim Eindampfen oder Eindunsten sich abscheidenden Krystalle bestehen aber aus reiner Säure. Selbst das feste Ammoniumsalz, als Niederschlag erhalten durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung der Säure, dissociirt nach kurzer Zeit vollständig.

Natriumsalz.

Heisse Sodalösung nimmt zwar Triphenylessigsäure auf, ein neutrales Salz war jedoch nicht zu erhalten.

Kaliumsalz.

Eine Lösung der Säure in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge neutralisirt, liefert beim Eindunsten an der Luft Krystalle von reiner Triphenylessigsäure; die Mutterlauge enthält Kaliumcarbonat. Bei Gelegenheit später zu besprechender Oxydationsversuche wurde die Beobachtung gemacht, dass aus der Lösung des Kaliumsalzes durch überschüssige Kalilauge ein Brei von farblosen Krystallnadeln gefällt wird, welche durch Absaugen und Abpressen gereinigt das neutrale Kaliumsalz darstellen. Dasselbe lässt sich nicht ohne Dissociation aus Wasser umkrystallisiren.

Kupfersalz.

Aus der neutralen Lösung der Säure in wässrigem Alkali wird durch neutrales Kupferacetat ein voluminöser grüner Niederschlag gefällt; derselbe löst sich etwas in Al-

¹⁾ Pagenstecher, Ann. Chem. Pharm. 192, 105.

²⁾ Thörner, das. 189, 123.

kohol, gar nicht in Wasser, leicht in wässrigem Ammoniak mit schön grüner Farbe. Kupferbestimmung und Verbrennung ergaben, dass ein basisches Salz von complicirter Zusammensetzung vorliegt.

Das Cadmiumsalz und Bleisalz, analog wie das Kupfersalz dargestellt, sind gelblichweisse Niederschläge und keine normalen, sondern basische Salze.

Silbersalze.

Wenn man bis zur Neutralisation Triphenyllessigsäure in wässrigen Alkalien löst, so erhält man durch Fällung dieser Lösungen mit Silbernitrat stets basische Silbersalze als weisse, sehr lichtempfindliche Niederschläge. Das normale Silbersalz gewinnt man durch Fällung einer wässrigen Lösung des krystallisirten Kaliumsalzes. Es ist ein weisses, lichtbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, welches erst oberhalb 90° anfängt, sich zu zersetzen. Die Analysen ergaben auf die Formel $(C_6H_5)_3CCOOAg$ stimmende Resultate.

I. Silberbestimmungen:

- | | | | | | | |
|----|---------------------|-------|-------------|---|--------|----|
| 1. | 0,198 Grm. Substanz | gaben | 0,0539 Grm. | = | 26,8 % | Ag |
| 2. | 0,2309 " | " | 0,0681 " | = | 27,3 % | Ag |
| 3. | 0,1843 " | " | 0,0500 " | = | 27,3 % | Ag |

II. Elementaranalyse:

0,1070 Grm. Substanz	gaben:
0,2377 Grm. CO_2	entsprechend 60,8 % C
0,0855 " H_2O	" 3,7 % H

Für die Formel $(C_6H_5)_3CCOOAg$

berechnet:	gefunden:		
C % = 60,8	60,8	—	—
H % = 3,8	3,7	—	—
Ag % = 27,3	—	26,8	27,3 27,3

Anilinsalz.

Eine ätherische Lösung der Säure giebt auf Zusatz von Anilin keinen Niederschlag; auffallenderweise löst sich also das Anilinsalz in Aether, kann aber durch Petroläther als gelblicher, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt werden; beim Erwärmen entweicht jedoch das Anilin vollständig und es hinterbleibt ein weisses Pulver, bestehend aus reiner Triphenyllessigsäure vom Schmelzpunkt 264° .

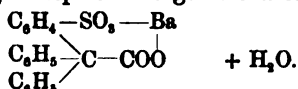
Sulfonirung der Triphenyllessigsäure.

In gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure löst sich die Triphenyllessigsäure beim Erwärmen leicht auf mit braunrother Farbe; beim Eingiessen in Wasser scheidet sie sich grösstentheils unverändert wieder aus. Rauchende Schwefelsäure (mit einem Gehalt von 25 % Anhydrid) bildet mit

Triphenylessigsäure schon in der Kälte eine klare braunrothe Lösung; wenn man dieselbe kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt bis durch den Geruch die Bildung von schwefliger Säure wahrnehmbar wird, so ist die Sulfonirung beendet und eine leicht lösliche Monosulfonsäure entstanden.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen konnte keine höher sulfonirte Säure erhalten werden, eine Thatsache, die auffällig ist angesichts der symmetrischen Struktur der Triphenylessigsäure.

Bei der Neutralisation der rohen Sulfonsäure mit kohlen-saurem Baryt erhält man das normale Baryumsalz der Monosulfontriphenylessigsäure; dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und hinterbleibt beim Eindampfen als fester, farbloser, anscheinend amorpher Körper. Die Zusammensetzung entspricht folgender Formel:



Analysen:

1. 0,5844 Grm. lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 115° 0,0180 Grm. H₂O, entsprechend 3,4 % H₂O.
2. 0,4274 Grm. bei 115° getrocknetes Salz lieferten 0,1886 Grm. BaSO₄, entsprechend 25,9 % Ba.
3. 0,5234 Grm. Salz lieferten 0,2340 Grm. BaSO₄, entsprechend 26,8 % Ba.
4. 0,9108 Grm. Salz lieferten 0,4064 Grm. BaSO₄, entsprechend 26,2 % Ba.

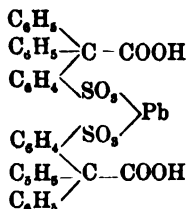
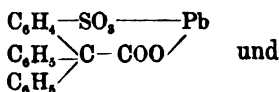
Berechnet für die Formel C₂₀H₁₄SO₃Ba:
Ba % = 26,5

Gefunden:
25,0 26,3 26,2.

Berechnet für 1 Molekül Krystallwasser:
H₂O % = 3,8

Gefunden:
3,4.

Durch Kochen mit kohlen-saurem Blei liefert die Sulfon-säure ein Gemenge von saurem und neutralen Salz, welche beide in schönen gelblichen Krystallen anschliessen; da beide in Wasser und in Alkohol nahezu gleich leicht löslich sind und vermischt auskrystallisiren, so konnten sie auf einfache Weise nicht getrennt werden. Bleibestimmungen und Elementaranalyse bewiesen, das ein Gemenge zweier Salze von folgenden Formeln vorlag:



Oxydation der Triphenylessigsäure.

Die reine Säure ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Weder Chromsäure in Eisessiglösung noch Kaliumpermanganat greifen sie mehr als spurenweise an. Kocht man die unreine Säure, wie man sie erhält durch Fällung des ammoniakalischen Auszuges des Rohproduktes, mit einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung, so werden die Verunreinigungen durch Oxydation zerstört und die heisse, vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung scheidet einen Brei weiser Nadeln während des Abkühlens aus, welche aus dem reinen Kaliumsalz der Triphenylessigsäure bestehen, das in der alkalischen Flüssigkeit schwer löslich ist. Es dürfte dies wohl das schnellste Verfahren sein, ein reines Salz der Triphenylessigsäure aus der rohen Reaktionsmasse darzustellen.

Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird die reine Säure sehr langsam, aber vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Nebenprodukte

der Einwirkung von Trichloressigsäure auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium.

Wie schon früher erwähnt, konnte man erwarten, dass bei der Darstellung der Triphenylessigsäure als hauptsächlichste Nebenprodukte Diphenylessigsäure und γ -Anthracendicarbonsäure entstünden. Das Auskochen des Produktes mit Xylol hatte gezeigt, dass dasselbe fast keine freien Säuren, überhaupt fast keine in Xylol lösliche organische Substanz enthielt, sondern wesentlich aus Aluminiumverbindungen bestand. Durch Ausziehen mit heissem wässrigem Ammoniak musste man die Säure als Ammonsalze in Lösung bekommen; beim Ansäuern fiel rohe Triphenylessigsäure aus, die Mutterlauge musste die etwa vorhandene Diphenylessigsäure enthalten; allein die Prüfung ergab ein negatives Resultat. Durch Auskochen der rohen Aluminiumsalze mit Salzsäure hätte man alle in Wasser löslichen organischen Säuren in Lösung bekommen müssen: das Filtrat enthielt aber kaum Spuren organischer Substanz, ein Beweis, dass Diphenylessigsäure bei der Reaktion entweder gar nicht entstanden oder unter den Versuchsbedingungen irgendwie umgesetzt worden war.

Die γ -Anthracendicarbonsäure war in dem Niederschlag von unreiner Triphenylessigsäure zu sehen. Dass darin noch weitere Säuren vorhanden seien, wurde aus dem beträchtlichen Verluste erkannt, den die rohe Säure beim Umkrystallisiren aus heissem Eisessig erlitt. Die Mutter-

lauge lieferte auch wirklich eine ansehnliche Menge von Säure als schmierige, von Triphenylessigsäure freie Masse, aus welcher aber reine Produkte nicht zu erhalten waren.

Um darin wenigstens indirekt die γ -Anthracendicarbonsäure nachzuweisen, wurde ein Oxydationsversuch ausgeführt; entstand durch Oxydation Anthrachinon, so war damit das ursprüngliche Vorhandensein obengenannter Säure fast sicher bewiesen. Auch hier war das Resultat negativ; γ -Anthrachinoncarbonsäure war nicht zugegen, denn es bildete sich kein Anthrachinon, sondern zwei Substanzen, welche mit keinen bekannten Verbindungen identificirt werden konnten. Da die nämlichen Körper durch Oxydation des rohen Aluminiumsalzes sich gewinnen liessen, einerlei, ob man mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat oxydirt, so wurde mit diesem Rohprodukt die Oxydation in grösserem Maassstabe folgendermassen ausgeführt:

Je 200 Grm. gründlich mit heissem Wasser ausgewaschenes Aluminiumsalz werden mit einer Lösung von 250 Grm. Chromsäure in Eisessig etwa 1 Stunde lang gekocht. Unter starker Kohlensäureentwicklung entsteht eine klare grüne Lösung, welche beim Eingiessen in Wasser einen hellgelben, schlammigen Niederschlag ausscheidet; man befreit denselben durch Absaugen und Auswaschen von den essigsäuren Salzen und kocht ihn wiederholt mit verdünnter Sodalösung aus, um alle Triphenylessigsäure auszuziehen; (diese Säure wird aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure in völlig reinem Zustande abgeschieden). Die zurückbleibende Masse giebt an Kalilauge nichts ab, ist also frei von Phenolen. In viel siedendem Alkohol löst sie sich grösstentheils mit gelbrother Farbe; beim Erkalten scheidet diese Lösung einen äusserst voluminösen gelbrothen Niederschlag aus, welcher aus sehr feinen, bei 325° schmelzenden Nadeln besteht. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen und starkem Abkühlen citrongelbe Prismen von 75° Schmelzpunkt.

Die schwerlöslichen Nadeln sublimiren sehr schön und behalten dabei constant den Schmelzpunkt 325° . Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

I. 0,1262 Grm. Substanz lieferten:

0,3834 Grm. CO_2	entsprechend	82,7 % C
0,0369 „ H_2O	„	3,3 % H.

II. 0,1081 Grm. Substanz lieferten:

0,3285 Grm. CO_2	entsprechend	82,7 % C
0,0375 „ H_2O	„	3,8 % H.

Dieser Zusammensetzung entspricht am besten die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$, für welche sich berechnet:

Berechnet für:	Gefunden:	
C_8H_8O	I.	II.
C % = 82,8	82,7	82,7
H % = 8,4	8,8	8,8

Aller Wahrscheinlichkeit nach entspricht die Molekulargröße des Körpers einem Vielfachen der Formel C_8H_8O .

Die gelben Prismen sind in den meisten Lösungsmitteln viel leichter löslich, als die bei 325° schmelzenden Nadeln. Aus den Lösungen scheidet sich der Körper meistens als Oel ab, welches nur sehr langsam wieder erstarrt; er destillirt unter theilweiser Zersetzung.

Die Verbrennung lieferte folgende Werthe:

0,1112 Grm. Substanz gaben:	
0,8477 CO_2	entsprechend 85,3 % C
0,0548 H_2O	„ 5,5 % H.

Daraus lässt sich die empirische Formel $C_{12}H_{10}O$ folgern:

Berechnet für $C_{12}H_{10}O$:	Gefunden:
C % = 85,8	85,8
H % = 4,8	5,5.

Die Eigenschaften der Körper, sowohl des bei 325° als des bei 75° schmelzenden, lassen vermuthen, dass Chinone oder Polyketone vorliegen. Die weitere Untersuchung wird zunächst darauf ausgehen, Aufschluss über die den beiden Verbindungen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Bei der Darstellung homologer Triphenylessigsäuren gelingt es vielleicht auch, die an Stelle von Diphenylessigsäure und γ -Anthracendicarbonsäure auftretenden Produkte in einer der Untersuchung zugänglichen Form zu erhalten.

Freiburg i. B., im November 1885.

Laboratorium von Prof. Claus.

Ueber ein Dimethylnaphtochinolin;

vorläufige Mittheilung

von

J. Hastings Reed.

In Anschluss an C. Beyer's¹⁾ Arbeit über ein Dimethylchinolin habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof.

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 31, 47 u. 32, 125.

E. von Meyer begonnen, die aus Aceton, Paraldehyd und β -Naphtylamin durch Behandeln mit Salzsäure resultirende Base zu untersuchen. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{13}N$ und ist ein weisser, krystallinischer, in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, welcher bei 126° — 127° schmilzt und sich über 360° destilliren lässt.

Von den Salzen sind bis jetzt das Pikrat, das Dichromat und das Platindoppelsalz dargestellt und analysirt worden.

Das Pikrat ($C_{15}H_{13}N$) $C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt in kleinen gelben Nadeln, die von Alkohol und Aceton sehr schwer aufgenommen werden; das Dichromat in kleinen rothgelben Nadeln, welche sich in kochendem Wasser sehr schwer, dagegen ziemlich leicht in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und bei etwa 115° unter Zersetzung schmelzen. Ausführliche Mittheilungen über die Base und ihre Salze, sowie über ihr chemisches Verhalten sollen bald folgen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, December 1885.

Berichtigungen.

- Bd. 31. S. 37 letzte Zeile lies Kupferoxyd statt Kupferoxydul.
 „ „ „ 48 erste Zeile d. Tab. lies 1,5649 statt 1,5639.
 Ebendasselbst lies 1,3208 statt 1,3028.
 „ „ „ 93 Zeile 8 v. o. lies K. Kubierschky statt C. Kubierschky.
 „ „ „ 114 „ 18 v. o. „ $PtCl_4$ statt $AuCl_3$.
 „ „ „ 411 „ 7 v. o. „ β -Chloräthylsulfonsäure statt β -Chlorpropionsäure.
 „ „ „ 480 fehlt am Schluss der Abhandlung von R. Seifert der Zusatz: Organ. chem. Laboratorium von Prof. Dr. Schmitt am Polytechnicum Dresden.
 „ 32. „ 359 Zeile 10 v. u. lies ungesättigte Säuren statt ungesättigte Alkohole.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1885.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band 31 und 32.

Sachregister.

- Aceton, über die Einw. von A. auf Anilin. Entgegnung an C. Engler u. P. Riehm (C. Beyer) 32, 489; Bemerkungen zu dieser „Entgegnung“ (E. v. Meyer) das. S. 491.
- Acetylallophansäureäther (Seidel) 32, 278.
- Acetylorthoamidobenzamid (Weddige) 31, 124.
- Aether der Fettsäuren, Mol.-Rotation d. (Perkin) 32, 536; Theoretisches 32, 584 ff.
- Aether der zweibasischen Säuren, Mol.-Rotation (Perkin) 32, 554; Theoretisches 32, 584.
- Aethoxalylchlorid, über die Einwirkung von A. auf Abkömmlinge des Harnstoffs u. Guanidins (v. Stojentin) 32, 1; Einw. des A. auf Diphenylsulfoharnstoff das. S. 2; Einwirkung von A. auf Monophenylthioharnstoff das. S. 16; Einwirkung von A. auf Monophenylharnstoff das. S. 18; Einwirkung von A. auf β -Diphenylharnstoff das. S. 21; Einwirkung von A. auf Triphenylguanidin das. S. 23.
- Aethylamin, Einw. von A. auf Carbanilidoisatin (Gumpert) 32, 290.
- Aethylenchlorosulfocyanid, Darstellung von A. u. β -Chloräthylsulfonsäure (James) 31, 411.
- Aethylkomenaminsäure (Mennel) 32, 178; Aether der Ae. das. S. 179.
- Aethylpyromekonaminsäure (Mennel) 32, 182; Einwirkung von conc. Salzsäure auf A. das. S. 183; Oxydation der Ae. das. S. 184; Einwirkung von Natriumamalgam auf Ae. das. S. 185.
- Aethyltaurin (James) 31, 414.
- Aldehyde, Mol.-Rotation d. (Perkin) 32, 529; Theoretisches 32, 584 ff.
- Alkohole, Mol.-Rotation d. (Perkin) 31, 505; Theoretisches 32, 584 ff.
- Alkohole, mehratomige, üb. die Darstellung einiger m. A. und ihrer Derivate mittelst unterchloriger Säure (Reformatsky) 31, 315.

- Alkohole, mehrwerthige, Mol.-Rotation der mehrw. A. (Perkin) 32, 551; Theoretisches 32, 584ff.
- Alkohole, secundäre, Einwirkung des isocyan-sauren Phenyls auf s. A. (Gumpert) 32, 279.
- Alkohole, tertiäre gesättigte, Synthese der t. g. A. aus den Ketonen (Saytzeff) 31, 319.
- Alkylen-Bromide, Mol.-Rotation d. (Perkin) 32, 564; Theoretisches 32, 584 ff.
- Alkylen-Chloride, Mol.-Rotation d. (Perkin) 32, 571; Theoretisches 32, 584 ff.
- Allophanäsäureäther, Einwirkung von Acetylchlorid auf A. (Seidel) 32, 273.
- Allyltaurin (James) 31, 415.
- Amidocarbonylsulfamyl (Schöne) 32, 247.
- Amidooxypyridin (Krippendorff) 32, 164; Salze des A. das. S. 166—168.
- Amidophenol, p-Brom-o-Amidoph. (Schütt) 32, 61; Brom-A.e (Hölz) 32, 65.
- Amine, über die Einwirkung von prim., sec. u. tert. A. auf die entsprechenden Salze der β -Chloräthylsulfonsäure (James) 31, 418.
- Amylalkohol aus Oxyamylendicarbonsäure (Hilsebein) 32, 152.
- Anhydroacetylorthoamidobenzamid (Weddige) 31, 125.
- Anilin, über die Einw. von Aceton auf A. Entgegnung an C. Engler u. P. Riehm (C. Beyer) 32, 489; Bemerkungen zu dieser „Entgegnung“ (E. v. Meyer) das. S. 491.
- Anissäure, einfache Darstellung von A. (E. v. Meyer) 32, 429.
- Anthranihsäure, Einw. von isocyan-saurem Phenyl auf A. (Gumpert) 32, 292.
- Antimonoxyd, über die Fällung des Chlor-, Brom- u. Jodsilbers aus Lösungen, die A. u. Weinsäure enthalten (Schneider) 31, 420.
- Apparate für chemische Laboratorien: Handregulator für elektr. Licht, zur Projektion der Spektre (Walter) 31, 116; galvanische Elemente das. S. 527; Voltameter S. 536; Exsiccator mit Heizvorrichtung 32, 425; Tropftrichter das. S. 428.
- Arsenige Säure, über den Uebergang der ars. S. aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand (Cl. Winkler) 31, 247; über Verbindungen von a. S. u. Arsensäure (Joly) 31, 482.
- Asparagin, zur quantitativen Bestimmung des A.s (E. Schulze) 31, 238.
- Benzoin, Einwirkung von isocyan-saurem Phenyl auf B. (Gumpert) 32, 280.
- Benzonitril, über B. u. Derivate desselben (Voigt) 31, 544.
- Benzyläther, B. bromirter Nitrophenole u. ihr Verhalten bei der Reduction (Roll u. Hölz) 32, 56.
- Blutlaugensalz, über die Darstellung der dem rothen u. dem gelben B. analogen Chrom- u. Manganverbindungen (Christensen) 31, 163.
- Bromamidophenole (Hölz) 32, 65.
- Bromgold, über Verbindungen des B.s mit Phosphorbromür, resp. -chlorür (Lindet) 32, 494.
- Bromide, Mol.-Rotation d. (Perkin) 31, 496; Theoretisches 32, 584ff.
- Bromkyanmethin, Einw. von salpetriger Säure auf B. (Keller) 31, 367; Einw. von Cyansäurephenyläther auf B. das. S. 375; Einwirkung von Zinkmethyl auf B. das. S. 378.
- Bromoxybase des Kyanmethins (Keller) 31, 368.
- Bromsilber, über die Fällung des B. aus Lösungen, welche Antimonoxyd und Weinsäure enthalten (Schneider) 31, 420.
- Cadmium, neue analytische Bestimmung von C. (Carnot u. Proromant) 32, 492.
- Calorimetrische Untersuchungen (Stohmann) 31, 273; zweite Ab-handlung (Stohmann u. Wilsing) 32, 80; dritte Abhandlung (Stohmann u. Rodatz) 32, 98; vierte Abhandlung: über den Wärmewerth der Säuren der Fettsäurereihe (Stohmann u. Rodatz) 32, 407; fünfte Ab-handlung: über die thermoche-

- mischen Beziehungen der Säuren u. Alkohole der Fettsäurereihe (Stohmann) **32**, 420.
- Capillarer Randwinkel, Einfluss der Temperatur auf den c. R. (J. Traube) **31**, 514.
- Capillaritätsconstanten, über die Bestimmung der C. einiger wässriger u. alkoholischer Lösungen durch Beobachtung der Steighöhen im capillaren Rohre (Traube) **31**, 177.
- Carbanilidoisatin, Einwirkung von wässrigen Alkalien auf C. (Gumpert) **32**, 285; Einwirkung von Ammoniak auf C. das. S. 288; Einwirkung von Aethylamin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf C. das. S. 290.
- Carbanilidoisatinsäure (Gumpert) **32**, 285.
- Carbonyltriphenylguanidin, (v. Stojentin) **32**, 24; Einwirkung von salpeters. Silber auf salzs. C. das. S. 25, 26, 27; Einwirkung von Salpetersäure auf C. das. S. 28.
- Carboxäthyl-diphenylsulfoharnstoff (Seidel) **32**, 262, 263; Verhalten des C. gegen Ammoniak u. Anilin das. S. 264, 266, 268; Einwirkung von Salzsäuregas auf C. das. 269.
- Carboxäthylphenylsulfoharnstoff (Seidel) **32**, 270; Einwirkung von Acetylchlorid auf C. das. S. 272; Iso-C. das. S. 274.
- Chinolin, über ein Homologes des C. (C. Beyer) **31**, 47.
- β -Chloräthylsulfonsäure, über Darstellung von Aethylenchlorosulfo-cyanid u. β -C. (James) **31**, 411; Einwirkung von primären, secundären u. tertiären Aminen auf die entsprechenden Salze der β -Chl. (James) **31**, 413.
- Chlorecarbonylsulfamyl u. seine Einwirkung auf stickstoffhaltige Verbindungen (Schöne) **32**, 241; Darstellung von C. das. S. 243; Einw. von Natriummethylmercaptid auf C. das. 244; Einw. von Natriumalkoholat auf C. das. S. 245; Einw. von Ammoniak auf C. das. S. 247; Einw. von Anilin auf C. das. S. 249; Einw. von Harnstoff auf C. das. S. 251; Einw. von Sulfo-Harnstoff auf C. das. S. 254; Einw. von Monophenylharnstoff auf C. das. S. 255; Einw. von Monophenylsulfoharnstoff auf C. das. S. 256; Einw. von Diphenylharnstoff auf C. das. S. 257; Einw. auf Diphenylsulfoharnstoff das. S. 258.
- Chloride, Mol.-Rotation d. (Perkin) **31**, 491; Theoretisches **32**, 584 ff.
- Chlorkohlenoxyd, über die Einwirkung von C. auf Glycolchlorhydrin (Nemirowsky) **31**, 173.
- Chlorkohlensäureäther, über die Einwirkung des C. auf Diphenylsulfoharnstoff (Seidel) **32**, 261, 262; Einwirkung von C. auf Phenylsulfharnstoff das. S. 270; Einwirkung von C. auf Acetylphenylsulfoharnstoff das. S. 274.
- Chlorkyanmethindichlorid (Keller) **31**, 370; Einwirkung von salpetriger Säure auf C. das. S. 371.
- Chlormekensäure (Hilsebein) **32**, 134; Aether u. Salze der C. das. S. 138—140; Einwirkung von Ammoniak auf C. das. S. 142; Reduction der C. das. S. 146.
- Chloroxybase des Kyanmethins (Keller) **31**, 372.
- Chlorsilber, über d. Fällung des C. aus Lösungen, welche Antimonoxyd u. Weinstensäure enthalten (Schneider) **31**, 420.
- Chromidcyanalium (Christensen) **31**, 164.
- Chromocyanalium (Christensen) **31**, 169.
- Chromverbindungen, über die Darstellung der dem rothen und dem gelben Blutlaugensalz analogen C. (Christensen) **31**, 163.
- Cinholepidin, über die Synthese des C. (C. Beyer) **32**, 125.
- Circular-Polarisation, über die magnetische C. der Verbindungen im Verhältnis zu deren chemischer Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung u. specifischen Gewichte der untersuchten Körper (Perkin) **31**, 491 ff.; Theoretisches **32**, 584; Tabelle **32**, 618.
- Cyananilin, über C. u. einige Abkömmlinge desselben (Senf) **31**, 543.
- Cyansaures Phenyl, zur Kenntniss des cyans. P. (Gumpert) **31**, 119.

- Cyansilber, über das Verhalten des C. zum Schwefelchlorür (Schneider) 32, 187.
- Destillation, über fractionirte D. im Wasserdampfströme (Rasiński) 31, 428.
- Diäthylaurin (James) 31, 417.
- Dichloracetonitril, über polymeres D. (Weddige u. Körner) 31, 176.
- Dichlormaleïnphenylimid (Kauder) 31, 18.
- Dichlormaleïnsäure (Kauder) 31, 5; Salze der D. das. S. 5; Methyläther der D. das. S. 5.
- Dihydrochlormekensäure (Hilsehein) 32, 146.
- α - γ -Dimethylchinolin, über D. (C. Beyer) 32, 125.
- Dimethylnaphtochinolin, über ein D. (Reed) 32, 630.
- Dimethylaurin (James) 31, 416.
- Dimethyltaurocyamin (James) 31, 419.
- Dimethyltoluchinolin, über ein D. (Pfitzinger) 32, 240.
- Dinitrophenylparabansäure (v. Stojentin) 32, 11.
- Diphenylcarbonat u. Natriumäthylat (Seifert) 31, 476.
- β -Diphenylharnstoff, Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf D. (v. Stojentin) 32, 21.
- Diphenylharnstoff, Einwirkung von D. auf Chlorcarbonylsulfamyl (Schöne) 32, 257.
- Diphenylparabansäure (v. Stojentin) 32, 10, 22; Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf D. das. S. 11.
- Diphenyloxalylharnstoff (v. Stojentin) 32, 22.
- Diphenylsuccinat, Dithioäthylsuccinat aus D. (Seifert) 31, 469.
- Diphenylsulfoharnstoff, Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf D. (v. Stojentin) 32, 2; Einwirkung von D. auf Chlorcarbonylsulfamyl (Schöne) 32, 258; Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf D. (Seidel) 32, 262.
- Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl (Schöne) 32, 258.
- Dithioäthylsuccinat aus Diphenylsuccinat (Seifert) 31, 469.
- Dithiophosphors. (Kubierschky) 31, 97.
- Dynamik, Studien zur chemischen D. (Ostwald). Vierte Abhandlung 31, 307.
- Eiweiss, über E. u. die Oxydation dess. (O. Loew) 31, 129.
- Elektrisches Licht, Handregulator f. E. (Walter) 31, 116.
- Elektrische Widerstandsbestimmungen, über die Zuverlässigkeit e. W. mit Wechselströmen (Ostwald) 31, 219.
- Elektrochemische Studien (Ostwald) zweite Abhandlung: das Verdünnungsgesetz 31, 493; dritte Abhandlung: über den Einfluss der Zusammensetzung und Constitution der Säuren auf ihre elektrische Leitfähigkeit 32, 300.
- Elementaranalytische Verbrennung von Gasen, über (Ehrenberg) 32, 234.
- Erstarren, über E. (Reyer) 32, 120.
- Exsiccator, über einen E. mit Heizvorrichtung (Walter) 32, 425.
- Ferrocyanverbindungen, über F. (E. tard u. Bémont) 31, 480.
- Fulminärsäure, über F. I. (Ehrenberg) 32, 97; über Chlor- u. Bromf. (Derselbe) 32, 111.
- Fumarsäuremethyläther (Kauder) 31, 25.
- Galvanische Elemente für chemische Laboratorien (Walter) 31, 527.
- Gleichgewichtsverhältnisse, Untersuchungen über G. in wässrigen Lösungen (Thomsen) 32, 211.
- Glutamin, zur quantitativen Bestimmung des G.s (E. Schulze) 31, 239.
- Glycolchlorhydrin, über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf G. (Nemirowsky) 31, 173.
- Guanidin, über die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Abkömmlinge des Harnstoffs u. G. (v. Stojentin) 32, 1.
- Halogenübertragung, über die Anwendung von Elementen, Oxiden, Sulfiden u. Sauerstoffsalzen zur H. (Willgerodt) 31, 539.

- Harnstoff**, über die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Abkömmlinge des H. u. Guanidins (v. Stojentin) 32, 1; Einwirkung von H. auf Chlorcarbonylsulfamyl (Schöne) 32, 251.
- Hydroxylamin**, Einw. v. H. auf Carbanilidoisatin (Gumpert) 32, 290.
- Isatin**, Einwirkung von isocyan-saurem Phenyl auf I. (Gumpert) 32, 283.
- Isocyanilsäure** (Scholvien) 32, 477; Einw. von Kalilauge auf I. das. S. 478.
- Isocyanursäure** (Scholvien) 32, 464; Salze der I. das. S. 467 u. ff.
- β -Isoufulminursäure** (Scholvien) 32, 474; Salze der I. das. S. 475.
- Jodide**, Mol.-Rotation d. (Perkin) 31, 500; Theoretisches 32, 584 ff.
- Jodsilber**, über die Fällung des J. aus Lösungen, welche Antimon-oxyd u. Weinsteinsäure enthalten (Schneider) 31, 420.
- Ketone**, Synthese der tertiären gesättigten Alkohole aus den K.n (Saytzeff) 31, 319; Mol.-Rotation d. (Perkin) 32, 526; Theoretisches 32, 584 ff.
- Knallnatrium**, Einwirkung von Schwefels. auf K. (Scholvien) 32, 561; „freie Knallsäure“ aus K. u. Schwefelsäure das. S. 480.
- Knallquecksilber**, Einw. von Schwefel-harnstoff auf K. (Scholvien) 32, 486.
- Knallsäure**, Beiträge zur Kenntniss der K. (Scholvien) 32, 461; „freie K.“ aus Knallnatrium u. Schwefelsäure das. S. 480.
- Kobaltammoniakverbindungen**, Beiträge zur Chemie der K. (Jörgensen) IV. über die Roseokobaltsalze 31, 49; V. über die Sulfatopurpurekobaltsalze 31, 262.
- Komazinsäure** (Krippendorff) 32, 174; Salze der K. das. S. 175.
- Komensäure**, Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der K. (Mennel) 32, 176; Einwirkung von Anilin auf K. das. S. 177; Einwirkung von Aethylamin auf K. das. S. 178.
- Kürbiskeimlinge**, zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der K. (E. Schulze) 22, 433.
- Kyanmethäthin**, über K. (Ries u. E. v. Meyer) 31, 112.
- Kyanmethin**, über einige Derivate des K. (Keller) 31, 363; Einwirkung von Chlor auf K. S. 369; Einwirkung von cyansaurem Phenyl auf K. das. S. 373; Einfluss des Druckes auf die Entstehung von K. das. S. 379.
- Laurinsäure**, über d. spec. Wärme u. die Schmelzwärme der L. (Stohmann u. Wilsing) 32, 80; Verbrennungswärme der L. (Stohmann u. Rodatz) 32, 93.
- Lichtabsorptionsercheinungen**, zur Frage über den Zusammenhang zwischen Molekularstruktur und L. (v. Klobukow) 32, 122.
- Lichtbrechungsvermögen**, über das L. chemischer Verbindungen (Kanonnikoff) 31, 321; II. Ab-handlung 32, 497.
- Lösungen**, Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen L. (Thomsen) 32, 211.
- Magnetische Circular-Polarisation**, über die m. C. der Verbindungen im Verhältniss zu deren chemischen Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung u. specifischen Gewichte der untersuchten Körper (Perkin) 31, 481 ff.; Theoretisches 32, 584; Tabelle 32, 618.
- Mandelsäure**, über einige Derivate der M. (C. Beyer) 31, 382.
- Manganidcyankalium** (Christensen) 31, 167.
- Manganocyankalium** (Christensen) 31, 171.
- Manganverbindungen**, über die Darstellung der dem rothen und dem gelben Blutlaugensalz analogen M. (Christensen) 31, 163.
- „Mekenblau“ (Hilsebein) 32, 145.
- „Mekenroth“ (Hilsebein) 32, 145.
- Mekonsäure**, Einwirkung von Fünf-fach-Chlorphosphor auf M. (Hilsebein) 32, 129.
- Melanurensäure**, über M. (Striegler) 32, 128.
- Meta-Nitromandelsäure** (C. Beyer) 31, 382.

- Methylenverbindungen, über einige M. (Henry) 32, 431.
- Methylphenyltaurin (James) 31, 417.
- Molekularstruktur, zur Frage über den Zusammenhang zwischen M. u. Lichtabsorptionerscheinungen (v. Klobukow) 32, 122.
- Monoacetyläthylpyromekonsäure (Mennel) 32, 181.
- Monobromkyanmethäthin (Ries u. E. v. Meyer) 31, 115.
- Monochlorfumaräure (Kauder) 31, 28—31.
- Monophenylharnstoff, Einwirkung von Aethoxalychlorid auf M. (v. Stojentin) 32, 18; Einwirkung von M. auf Chlorcarbonylsulfamyl (Schöne) 32, 255.
- Monophenylloxalyharnstoff, (v. Stojentin) 32, 21.
- Monophenylparabensäure (v. Stojentin) 32, 21.
- Monophenylsulfoharnstoff, Einwirkung von M. auf Chlorcarbonylsulfamyl (Schöne) 32, 256; Einwirkung von Aethoxalychlorid auf M. (v. Stojentin) 32, 18; Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf M. (Seidel) 32, 270.
- Monothiophosphorsäure (Kubierschky) 31, 97 ff.
- Myristinsäure, über d. spezifische Wärme und die Schmelzwärme der M. (Stohmann u. Wilsing) 32, 80; Verbrennungswärme der M. (Stohmann u. Rodatz) 32, 193.
- Natriumäthylat u. Diphenylcarbonat (Seifert) 31, 476.
- Natriumalkoholat, Einwirkung von N. auf Chlorcarbonylsulfamyl (Schöne) 32, 245.
- Natriumfulminat, über N. (Ehrenberg) 32, 290.
- Natriummercaptid, über die Einwirkung von N. auf Phenylester (Seifert) 31, 462; Einwirkung von N. auf Diphenylcarbonat das. S. 467; Einwirkung von N. auf Phenylsalicylat u. Phenylmethylsalicylat das. S. 472.
- Natriummethylmercaptid, Einwirkung von N. auf Chlorcarbonylsulfamyl (Schöne) 32, 244.
- Nitromethan, Versuche über N. (Pfungst) 32, 237.
- Nitrophenole, Benzylätherbromirter N. u. ihr Verhalten bei der Reduction (Roll u. Hölz) 32, 56.
- Oelsäure, über die Oxydation der Oe. mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Saytzeff) 31, 541.
- Orthoamidobenzamid, über einige Derivate des O.s (Weddige) 31, 124.
- Orthobenzophenonoxyd, Bildung von O. aus Phenylsalicylat (Seifert) 31, 478.
- Oxalyldiphenyldithiobiuret, (v. Stojentin) 32, 18.
- Oxalyltriphenylguanidin, Bildung von O. aus Thiocarbanilidthiooxanilid (v. Stojentin) 32, 11, 13.
- Oxyamylendicarbonsäure (Hilsebein) 32, 148; Salze u. Aether der O. das. S. 149, 150; Destillation mit Aetzkalk das. S. 151.
- Oxyde (Aether) Mol-Rotation d. (Perkin) 31, 513; Theoretisches 32, 584 ff.
- Oxykomazin, über das O. (Krippendorff) 32, 153, 156; Salze des O. das. S. 158 ff.; Reduction des O.s mit Zinn u. Salzsäure das. S. 162; Constitution des O. das. S. 168 ff.; Destillation des O. mit Zinkstaub das. S. 172; Oxydation des O. mit übermangans. Kali das. S. 173.
- Paraffine, Mol-Rotation d. (Perkin) 31, 487; Theoretisches 32, 584 ff.
- Para-Methylisatoessäure, über P. und ihre Derivate — vorläufige Mittheilung — (Panaotovic) 31, 122.
- Paranitroanilin (v. Stojentin) 32, 9.
- m-Phenetidin (Wagner) 32, 70.
- Phenol, Notiz über die Oxydation des P.s mittelst Nitrobenzol (Siegfried) 31, 542.
- Phenole, Einwirkung von isocyan-saurem Phenyl auf P. (Gumpert) 42, 280.
- Phenyl, isocyan-saures, zur Kenntniss des i. P.s (Gumpert) 31,

- 119; **32**, 278; Einwirkung des i. P. s auf secundäre Alkohole das. S. 279; Einw. von i. P. auf Benzoin das. S. 280; Einwirk. von i. P. auf Phenole das. S. 280; Einw. von i. P. auf Isatin das. S. 288; Einw. von i. P. auf Anthranilsäure das. S. 292; Einw. von i. P. auf Essigsäureanhydrid das. S. 293; Einw. von Chlor u. Brom auf i. P. das. S. 294; Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf i. E. das. S. 297.
- Phenylacetat, Thioäthylacetat aus Ph. (Seifert) **31**, 468.
- Phenylalolphansäureäther (v. Stojentin) **32**, 20.
- Phenylamidocarbonylsulfamyl (Schöne) **32**, 249.
- Phenylbenzoat, Thioäthylbenzoat aus P. (Seifert) **31**, 471.
- Phenylcarboxäthylharnstoff (v. Stojentin) **32**, 20.
- Phenylformiat u. Natriummerkaptid (Seifert) **31**, 467.
- Phenylhydrazin, Einwirkung von P. auf Carbanilidoisatin (Gumpert) **32**, 290; über ein im käuflichen P. enthaltenes Produkt (E v. Meyer) **32**, 430.
- Phenylkomenaminsäure (Mennel) **32**, 177.
- Phenylmethylsalicylat, Einwirkung von Natriummerkaptid auf P. (Seifert) **31**, 472, 414.
- Phenylparamid, Notiz über P. (Hötte) **32**, 238.
- Phenylsalicylat, Einwirkung von Natriummerkaptid auf P. (Seifert) **31**, 472; Bildung von P. aus Orthoheuzophenonoxyd das. S. 478.
- Phenylsuccinimid, Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf P. (Kauder) **31**, 17.
- Phenylsulfuramidocarbonylsulfamyl (Schöne) **32**, 256.
- Phenyltaurin (James) **31**, 415.
- Phenyltaurocyamin (James) **31**, 418.
- Pikrylsulfonsäure u. pikrylsulfonsaures Natron (Willgerodt) **32**, 117.
- Propionsäure, über Haloidsstitutionsprodukte der P. (Henry) **31**, 128.
- Pyrochlormekensäure (Hilsebein) **32**, 140.
- Rohrzucker, Inversion des R. II. (Ostwald) **31**, 307; über den Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur bei der Inversion des R. durch Säuren (Spöhr) **32**, 32.
- Rotation, s. Magnetische Circular-Polarisation.
- Roseokobaltsalze (Jørgensen) **31**, 49 ff.
- Säuren, über den Einfluss der Zusammensetzung u. Constitution der S. auf ihre elektrische Leitfähigkeit (Ostwald) **32**, 300; über den Warmewerth d. S. der Fettsäurereihe (Stohmann u. Rodatz) **33**, 407; über die thermochemischen Beziehungen der Säuren u. Alkohole der Fettsäurereihe (Stohmann) **32**, 420; Mol-Rotation d. (Perkin) **32**, 523; Theoretisches **32**, 584 ff.
- Schwefelchlorür, über das Verhalten des Cyansilbers zum Schw. (Schneider) **32**, 187.
- Schwefelcyan, Eigenschaften und Verhalten des Dreifach-Schw. (Schneider) **32**, 204.
- Schwefelharnstoff, Einw. von Schw. auf Knallquecksilber (Scholvien) **32**, 486.
- Salicylsäure-Synthese, Beiträge zur Kenntniss der Kolbe'schen S. (Schmitt) **31**, 397.
- Salpetersäure, Nachweis u. schnelle Bestimmung kleiner Mengen S. in der Luft, dem Wasser etc. (Grandval u. Lajoux) **32**, 495.
- Selenige Säure, über das Verhalten von s. S. zu schwefliger Säure (H. Schulze) **32**, 390.
- Specifiche Gewichte, Untersuchungen über sp. G. verschiedener Körper (Perkin) **31**, 481 ff.; Theoretisches **32**, 584.
- Succinylchlorid, Einwirk. von Fünffach-Chlorphosphor auf S. (Kauder) **31**, 2, 7; Einwirkung von Wasser u. Natronlauge auf die entstandenen Chloride C₂Cl₂O das. S. 10; Reductionsversuche das. S. 11; Einwirkung von Ammoniak auf diese Chloride das. S. 18; desgl. von primären Ami-

- nen das. S. 15; Theoretisches das. S. 20; Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die Chloride C_2Cl_6O das. S. 22; Einwirkung von Chlor auf S. **31**, 24.
- Succinylverbindungen, Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf S. (Kauder) **31**, 1, 17.
- Sulfatopurpureokobaltsalze (Jörgensen) **31**, 262.
- Sulfo-Harnstoff, Einwirkung von S. auf Chlorcarbonylsulfamyl (Schöne) **32**, 254.
- Taurin, über Derivate des T. (James) **31**, 418.
- Thioäthylacetat aus Phenylacetat (Seifert) **31**, 468.
- Thioäthylbenzoat aus Phenylbenzoat (Seifert) **31**, 471.
- Thioäthylmethylsalicylat (Seifert) **31**, 472, 476.
- Thiocarbanilidthiooxanilid, (v. Stojentin) **32**, 5; Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf T. das. S. 6; desgl. von salpeters. Silber S. 9; Bildung von Oxalyltriphenylguanidin aus T. das. S. 11; Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf T. das. S. 13.
- Thiophosphorsäuren, über die T. (Kubierschky) **31**, 98; Monoth. das. S. 97; Dith. das. S. 100; Trith. das. S. 105; Reactionen der T. das. S. 106.
- Tribromide, Mol.-Rotation d. (Perkin) **32**, 575; Theoretisches **32**, 584 ff.
- Trichloride, Mol.-Rotation d. (Perkin) **32**, 573; Theoretisches **32**, 584 ff.
- Tricyanuramid (Schneider) **32**, 209.
- Trimethylsulfid, Einwirkung von Jod auf die Haloidsalze des T. (Dobbin u. Masson) **31**, 36 u. ff.; desgl. von Halogenen auf schwefelsaures T. das. S. 45; Theoretisches das. S. 45.
- Trimethylsulfidbromid, Einwirkung von Chlorjod auf T. (Dobbin u. Masson) **31**, 42; desgl. von Brom das. S. 42; desgl. von Chlor das. S. 43.
- Trimethylsulfinchlorid, Einwirkung von Chlorjod auf das Tr. (Dobbin u. Masson) **31**, 41; desgl. von Brom das. S. 43; desgl. von Chlor das. S. 44.
- Trimethylsulfidbromjodid (Dobbin u. Masson) **31**, 37, 38.
- Trimethylsulfinjodid, Einwirkung von Brom auf das T. (Dobbin u. Masson) **31**, 37; desgl. von Chlor S. 40.
- Trimethyltaurin (James) **31**, 418.
- Triphenylcitrat, Trithioäthylcitrat aus T. (Seifert) **31**, 470.
- Triphenylessigsäure, zur Kenntniss der T. (Elbs u. Tölle) **32**, 622; Salze der T. das. S. 625; Sulfonirung der T. S. 626.
- Triphenylguanidin, Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf T. (v. Stojentin) **32**, 23.
- Trithioäthylcitrat aus Triphenylcitrat (Seifert) **31**, 470.
- Trithiophosphorsäure (Kubierschky) **31**, 105.
- Tropftrichter, über einen verbesserten T. (Walter) **32**, 428.
- Ultramarinblau aus Kieselerde (ohne Thonerde) auf feurigem Wege I. (Knapp) **31**, 154; über U. auf nassem Wege (Knapp) **32**, 375.
- Ungesättigte Verbindungen, Mol.-Rotation d. (Perkin) **32**, 578; Theoretisches **32**, 584.
- Unterchlorige Säure, über die Darstellung einiger mehratomiger Alkohole und ihrer Derivate mittelst U. (Reformatsky) **31**, 318.
- Unterschwefelsäure, über die Basicität der U. (Trey) **31**, 223.
- Uramidocarbonylsulfamyl (Schöne) **32**, 251.
- Voltmeter für chem. Laboratorien (Walter) **31**, 536.
- Weinsäure, Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf W. (Kauder) **31**, 1, 27; über die Fällung des Chlor-, Brom- u. Jodsilbers aus Lösungen, die Antimonoxyd u. W. enthalten (Schneider) **31**, 420.

Autorenregister.

- Bémont, G.**, s. A. Étard u. G. Bémont.
- Beyer, C.**, über ein Homologes des Chinolins (vorläuf. Notiz) **31**, 47. Ueber Meta-Nitromandelsäure u. einige Derivate der Mandelsäure **31**, 382. Ueber α - γ -Dimethylchinolin u. die Synthese des Cincholepidins (vorläuf. Mittheilung) **32**, 125. Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin. Entgegnung an C. Engler u. P. Riehm **32**, 489.
- Carnot, A. u. M. Proromant**, neue analytische Bestimmung von Kadmium **32**, 492.
- Christensen, O. T.**, über die Darstellung der dem rothen u. dem gelben Blutlaugensalz analogen Chrom- u. Manganverbindungen **31**, 163.
- Dobbin, L. u. O. Masson**, über die Einwirkung der Halogene auf Trimethylsulfinsalze **31**, 36.
- Ehrenberg, Al.**, über Fulminursäure I. **32**, 97.
—, über Chlor- u. Bromfulminursäure **32**, 111.
—, über Natriumfulminat **32**, 290.
—, elementaranalytische Verbrennung von Gasen **32**, 234.
- Elbs, K. u. E. Tölle**, zur Kenntniss. Triphenyllessigsäure **32**, 622.
- Étard, A. u. G. Bémont**, über Ferrocyanverbindungen **31**, 430.
- Grandval, A. u. H. Lajoux**, Nachweis u. schnelle Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure in der Luft, in dem Wasser etc. **32**, 495.
- Gumpert, Fr.**, zur Kenntniss des cyansauren Phenyls (vorläuf. Mittheilung) **31**, 119. Zur Kenntniss des isocyan-sauren Phenyls **32**, 278.
- Henry, L.**, über Haloidsstitutionsprodukte der Propionsäure **31**, 126. Ueber einige Methylverbindungen **32**, 431.
- Hilsebein, E.**, Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Mekonsäure **32**, 129.
- Hölz, O.**, über Bromamidophenole **32**, 65.
- Hölz, O. u. G. Roll, s. G. Roll u. O. Hölz.**
- Hötte, B.**, Notiz über Phenylparamid **32**, 238.
- James, F. W.**, Darstellung von Aethylenchlor-sulfocyanid u. β -Chloräthylsulfonsäure **31**, 411.
—, üb. Derivate des Taurins **31**, 413.
- Joly, A.**, über Verbindungen von arseniger Säure u. Arsensäure **31**, 432.
- Jörgensen, S. M.**, Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen. IV. Ueber die Rosekobaltsalze **31**, 49; V. über die Sulfatpurpurekobaltsalze das. S. 262.
- Kanonnikoff, J.**, Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen **31**, 321; **32**, 497.
- Kauder, E.**, Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylverbindungen u. Weinsäure **31**, 1.
- Keller, P.**, über einige Derivate des Kyanmethins **31**, 363.
- Klobukow, N. v.**, zur Frage über den Zusammenhang zwischen Molekularstruktur u. Lichtabsorptionerscheinungen **32**, 122.
- Knapp, Fr.**, Ultramarinblau aus Kieselerde (ohne Thonerde) auf feurigem Wege **31**, 154. Ultramarinblau auf nassem Wege **32**, 375.
- Körner, M. u. A. Weddige. s. A. Weddige u. M. Körner.**
- Krippendorf, F.**, über das Ox-komazin **32**, 153.
- Kubierschky, C.**, über die Thiophosphorsäuren **31**, 93.

- Lajoux, H. u. A. Grandval**, s. A. Grandval u. H. Lajou.
- Lindet, L.**, über Verbindungen des Bromgoldes mit Phosphorbromür, resp. -chlorür **32**, 494.
- Loew, O.**, über Eiweiss u. die Oxydation desselben **31**, 129.
- Mennel, E.**, Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Komensäure **32**, 176.
- Meyer, E. v.**, Bemerkung zu der Abhandlung von R. Schneider: über das Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür **32**, 187. Untersuchungen aus dem chem. Laboratorium der Universität Leipzig, mitgetheilt von E. v. M. **32**, 241. Kleine Mittheilungen **32**, 429. Bemerkungen zu einer Entgegnung von C. Beyer an C. Engler u. P. Rieth **32**, 491.
- Meyer, E. v., u. C. Riess, s. C. Riess u. E. v. Meyer.**
- Nemirowsky, J.**, über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glycolchlorhydrin **31**, 173.
- Ostwald, W.**, über die Zuverlässigkeit elektrischer Widerstandsbestimmungen m. Wechselströmen **31**, 219. Studien zur chemischen Dynamik. Vierte Abhandlung: Die Inversion des Rohrzuckers II. **31**, 307. Elektrochemische Studien. II. Abhandlung: Das Verdünnungsgesetz **31**, 433. III. Abhandlung: Ueber den Einfluss der Zusammensetzung u. Constitution der Säuren auf ihre elektrische Leitfähigkeit **32**, 300.
- Panaotović, W.**, über P-Methylisotiosäure u. Derivate derselben (vorläuf. Mittheilung) **31**, 122.
- Perkin**, über die magnetische Circularpolarisation der Verbindungen im Verhältniss zu deren chemischen Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung u. die specif. Gewichte der untersuchten Körper **31**, 481. **32**, 523.
- Pfützing, W.**, über ein Dimethyltoluchimolin (vorläuf. Mittheilung) **32**, 240.
- Pfungst, A.**, Versuche über Nitromethan, (vorläuf. Mittheilung) **32**, 237.
- Proromant, M. u. A. Carnot, s. A. Carnot u. M. Proromant.**
- Rasiński, F.**, über fractionirte Destillation im Wasserdampfströme (2. vorläuf. Mittheilung) **31**, 428.
- Reed, J. H.**, über ein Dimethylnaphtochinolin **32**, 630.
- Reformatsky, S.**, über die Darstellung einiger mehratomiger Alkohole und ihrer Derivate mittelst unterchloriger Säure (vorläuf. Mittheilung) **31**, 318.
- Royer, E.**, über Erstarren **32**, 120.
- Riess, C. u. E. v. Meyer**, über Kyanmethäthin **31**, 112.
- Rodatz, P. u. F. Stohmann, s. F. Stohmann u. P. Rodatz.**
- Roll, G. u. O. Hölz**, Benzyläther bromirter Nitrophenole u. ihr Verhalten bei der Reduction **32**, 56.
- Saytzeff, Al.**, Synthese der gesättigten Alkohole aus den Ketonen (vorläuf. Mittheilung) **31**, 319. Ueber die Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung **31**, 541. Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kasan **31**, 321; **32**, 497.
- Schmitt, R.**, Beiträge zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese **31**, 397.
- Schneider, R.**, über die Fällung des Chlor-, Brom- u. Jodsilbers aus Lösungen, die Antimonoxyd u. Weinsäure enthalten **31**, 420. Ueber das Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür **32**, 187.
- Schoene, H.**, über Chloracetylsulfamyl u. seine Einwirkung auf stickstoffhaltige Verbindungen **32**, 241.
- Scholvien, L.**, Beiträge zur Kenntniss der Knallsäure **32**, 461.
- Schulze, E.**, zur quantitativen Bestimmung des Asparagins und Glutamins **31**, 233. Zur Kennt-

- niss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kürbiskeimlinge **32**, 433.
- Schulze, H., über das Verhalten von seleniger Säure zu schwefeliger Säure **32**, 390.
- Schütt, F., über p-Brom-o-Amidophenol **32**, 61.
- Seidel, M., über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Phenyl- u. Diphenylsulfoharnstoff **32**, 261.
- Seifert, R., über die Einwirkung von Natriummerkaptid auf Phenylester **31**, 462.
- Senf, A., über Cyananilin u. einige Abkömmlinge desselben (vorläuf. Mittheilung) **31**, 543.
- Siegfried, M., Notiz über die Oxydation des Phenols mittelst Nitrobenzol **31**, 542.
- Spohr, J., über den Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren. I. Abhandlung **32**, 32.
- Stohmann, F., calorimetrische Untersuchungen. Erste Abhandlung **31**, 273. Zweite Abhandlung **32**, 80. Dritte Abhandlung **32**, 93. Vierte Abhandlung **32**, 407. Ueber die thermochemischen Beziehungen der Säuren u. Alkohole der Fettsäurereihe **32**, 420.
- Stohmann, F., u. P. Rodatz, über die Verbrennungswärme der Laurinsäure u. der Myristinsäure **32**, 93. Ueber den Wärmewerth der Säuren der Fettsäurereihe **32**, 407.
- Stohmann, F. u. H. Wilsing, über die spezifische Wärme u. die Schmelzwärme der Myristinsäure u. der Laurinsäure **32**, 80.
- Stojentin, M. v., über die Einwirkung von Aethoxalylechlorid auf Abkömmlinge des Harnstoffs u. Guanidins **32**, 1.
- Striegler, M., über Melanurensäure (vorläuf. Mittheilung) **32**, 128.
- Thomsen, Th., Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen **32**, 211.
- Tölle, E. u. K. Elbs, s. Elbs, K. u. E. Tölle.
- Traube, J., über die Bestimmung der Capillaritätsconstanten einiger wässriger u. alkoholischer Lösungen durch Beobachtung der Steighöhe in capillaren Röhren **31**, 177. Einfluss der Temperatur auf den capillaren Randwinkel **31**, 514.
- Trey, H., über die Basicität der Unterschwefelsäure **31**, 223.
- Voigt, K., über Benzoïnanilid u. Derivate desselben (vorläuf. Mittheilung) **31**, 544.
- Walter, J., Apparate für chemische Laboratorien: Handregulator für elektrisches Licht zur Projection der Spectra **31**, 116. Galvanische Elemente, Voltmeter **31**, 527. Exsiccator mit Heizvorrichtung, Tropftrichter **32**, 425.
- Weddige, A., über einige Derivate des Orthoamidobenzamid **31**, 124.
- Weddige, A. u. M. Körner, über polymeres Dichloracetonitril **31**, 176.
- Willgerodt, C., über die Anwendung von Elementen, Oxyden, Sulfiden u. Sauerstoffsalzen zur Halogenübertragung **31**, 539. Ueber Pykrylsulfonsäure u. pikrylsulfonsaures Natron **32**, 117.
- Wilsing, H. u. F. Stohmann, s. F. Stohmann u. H. Wilsing.
- Winkler, Cl., Untersuchungen über den Uebergang der arsenigen Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand **31**, 247.