der Verbindung. — Andererseits wäre gegen eine Betrachtung des Salzes als eine chemische Verbindung von Sulfantimoniat mit Antimoniat dasselbe einzuwenden, wie gegen die nun fast gänzlich verlassene Betrachtung der Oxychloride als Verbindungen von Chlorid mit Säureanhydrid, und so dürfte denn die auf das einfache Aequivalentverhältniß zurückgeführte Formel, so wie dieselbe oben gegeben wurde, am meisten Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Zersetzte ich Antimonsulfid mit Kalk oder Baryt, so konnte ich keine krystallisirte Verbindung erhalten. Mit Natron erhielt ich, wie auch früher Rammelsberg, nur Natriumsulfantimoniat.

Bern, Februar 1860.

Ueber einige Producte der Einwirkung des Alkoholnatriums auf Jodoform;

von Prof. Dr. A. Butlerow in Kasan.

Man weiß, daß bei dieser Reaction außer dem Jodmethylen sich noch eine ölförmige Säure bildet. Anfangs glaubte ich, daß diese Säure zu der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ gehöre; meine neueren Versuche haben aber gezeigt, daß die Sache sich etwas anders verhält, und daß hier zwei Säuren gebildet werden.

Setzt man Wasser zu dem Gemische, das nach beendeter Reaction des Alkoholnatriums auf das Jodoform erhalten wird, so scheidet sich Jodmethylen ölförmig ab, und die wässrige Flüssigkeit enthält Jodnatrium und Natronsalze der gebildeten organischen Säuren. Durch Zusatz von Weinsteinsäure im

Ueberschusse zu dieser Lösung werden die Säuren frei, während das Jodnatrium unzersetzt bleibt, und man erhält, indem man die Flüssigkeit einer Destillation unterwirft, ein saures Destillat. — Mit kohlensaurem Natron gesättigt und bis zur Trockne verdampft liefert dieses eine Salzmasse, aus welcher sich beim vorsichtigen Zusatze von Schwefelsäure eine saure Oelschicht abscheidet.

Die von der Salzlösung abgenommenen Säuren fangen beim Destilliren gegen 100° an zu kochen. Ist ein Theil zwischen 100 und 105° übergegangen, so steigt das Thermometer anfangs rasch bis 180° und dann langsam weiter bis 200° . Durch neue Rectification der beiden Destillate erhält man zwei Hauptportionen : die erste siedet etwas über 100° und scheint Wasser zu enthalten, die zweite grössere geht bei 195 bis 198° über. — Alle anderen Portionen, die zwischen den beiden angegebenen Temperaturen erhalten wurden, waren sehr gering und sind Gemische von diesen zwei Säuren.

Die erste Portion enthält Acrylsäure : sie ist farblos, stark sauer, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, und besitzt einen der Essigsäure ähnlichen Geruch. Ihr Natronsalz ist krystallisirbar, die Kalk- und Bleisalze aber sind gummiartig. Mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen, oder geradezu mit kohlensaurem Silberoxyd gesättigt liefert diese Säure ein Salz, welches sich am Lichte bald schwärzt und beim Kochen in der Auflösung theilweise reducirt wird, indem metallisches Silber sich als schwarzes Pulver abscheidet. Filtrirt man rasch die kochende gesättigte Auflösung dieses Silbersalzes, so bilden sich beim Erkalten weisse körnige Krystalle. Redtenbacher vergleicht eine der Formen, unter welchen er Silberacrylat erhalten hat, mit den Sägespähen, und wirklich waren auch die von mir erhaltenen Krystalle den Sägespähen nicht unähnlich. Erhitzt man das Silbersalz auf einem Platinbleche,

so bräunt und zersetzt es sich augenblicklich mit Erglühen, und läßt metallisches Silber zurück. Beim Erhitzen in einer Glasröhre verpufft es schwach mit Entwicklung gelber Dämpfe, und hinterläßt eine graue schwammige voluminöse Masse, die beim weiteren Erhitzen metallisches Silber giebt.

Nach allen diesen Eigenschaften ist es leicht, Silberacrylat zu erkennen, auch durch den Vergleich mit dem mittelst Acrylsäure direct erhaltenen Salze, und durch die Analyse wird dieser Schluss bestätigt. Die erhaltenen Zahlen, obgleich nicht ganz mit der Theorie stimmend, lassen doch keinen Zweifel, und die Differenz könnte dadurch erklärt werden, daß mir nur eine sehr geringe Quantität des Salzes zu Gebote stand und ich dasselbe daher nicht durch weitere Krystallisationen reinigen konnte.

0,2000 Grm. Salz gaben 0,1400 Kohlensäure und 0,0412 Wasser.

Daraus ergibt sich :

	Gefunden			Berechnet
	1.	2.	3.	
C	19,10	—	—	20,10
H	2,25	—	—	1,67
Ag	—	60,32	60,30	60,33.

Die bei der Destillation zwischen 195 und 198° übergehende Säure stellt eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit dar. Sie hat einen rein sauren Geschmack und einen eigenthümlichen sauren, an verdünnte Essigsäure und die Blätter von Pelargonium zonale erinnernden Geruch. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und wird aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von schwefelsaurem Natron oder Chlorcalcium ölförmig abgeschieden. In einer Mischung von Kochsalz und Schnee wird die Säure dickflüssiger, ohne zu erstarren; bei der Destillation färbt sie sich nach und nach braun und hinterläßt einen geringen kohligen Rück-

stand. — Aus dieser theilweisen Zersetzung erklärt sich die Abwesenheit eines constanten Siedepunktes.

Diese Säure zersetzt leicht die Carbonate und bildet überhaupt leicht Salze. Ihre Natron-, Baryt- und Bleisalze sind in Wasser sehr löslich und krystallisiren nicht. Das erste erhält man beim Abdampfen als eine gummiartige weiche, die Luftfeuchtigkeit anziehende Masse, die zwei anderen stellen im trockenen Zustande farblose, glasige, amorphe Substanzen vor.

Das Kalksalz ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol; bei langsamem Abdampfen der wässerigen Lösung bildet es farblose, prismatische, sternförmig gruppirte Krystalle; es schmeckt stechend, bitter und salzig. Bei 160 bis 170° verliert das krystallisirte Kalksalz Wasser und verwandelt es sich in eine gummiartige spröde Masse.

Das Kupferoxydsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt schwer.

Das Silbersalz bekommt man beim Vermischen der Auflösung des Natronsalzes mit Silbernitratlösung als einen weissen, voluminösen, käsigen Niederschlag. Es löst sich wenig in kaltem, in kochendem Wasser aber ziemlich leicht, und scheidet sich beim Abkühlen der gesättigten heissen Lösung in Form kleiner weissen, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Auf Platinblech erhitzt wird es schwarz, schmilzt, stößt nach der freien Säure riechende Dämpfe aus und hinterläßt metallisches Silber.

Die Analysen des krystallisirten, über Schwefelsäure getrockneten Salzes und der freien, bei 195 bis 198° übergegangenen Säure führen zu den Formeln $C_5H_9AgO_3$ und $C_5H_{10}O_3$.

1. 0,1913 Grm. Salz gaben 0,1855 Kohlensäure u. 0,0695 Wasser
2. 0,4047 " " " 0,3965 " " 0,1495 "

In Procenten :

	Gefunden					Berechnet
	1.	2.	3.	4.	5.	
C	26,45	26,71	—	—	—	26,66
H	4,02	4,10	—	—	—	4,00
Ag	—	—	48,13	47,90	48,04	48,00.

0,3065 Grm. Säure lieferten 0,5680 Kohlensäure u. 0,2350 Wasser.

Hieraus ergibt sich :

	Gefunden	Berechnet
C	50,53	50,84
H	8,51	8,47
O	40,96	40,69
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die Säure gehört also nach der Formel in die Milchsäurereihe. Ihre wenn auch nicht vollkommene Flüchtigkeit scheint mit den Eigenschaften der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ nicht übereinstimmend zu sein; von anderer Seite aber haben die Untersuchungen von Wurtz die Existenz einer Reihe Körper (der Glycole) dargethan, deren Kochpunkt dem gewöhnlichen Gesetze nicht zu folgen scheint*). Was die Consistenz der

*) Bekanntlich vermehrt sich im Allgemeinen die Flüchtigkeit der Körper, wenn die relative Menge der in ihrer Zusammensetzung sich findenden Sauerstoffatome, oder vielleicht richtiger der Wasserreste ($H\Theta$) abnimmt; sie vermindert sich aber gewöhnlich mit zunehmendem Aequivalentgewichte. Die Flüchtigkeit in homologen Reihen hängt also von zwei entgegengesetzten Ursachen ab, und in den homologen Reihen der einbasischen Verbindungen bemerkt man nur den die Flüchtigkeit vermindernden Einfluß der Vergrößerung des Atomgewichtes um CH_2 . Es ist aber denkbar, daß auch solche homologe Reihen existiren, wo der Einfluß der relativen Verminderung der Wasserreste vorwiegend sein kann, und man findet wirklich, daß in einigen homologen Reihen der mehrbasischen Verbindungen diese relative Verminderung der Zahl der Wasserreste schneller erfolgt, als in denen der einbasischen Verbindungen. Nimmt man die Reihen der ein-, zwei- und dreibasischen Alkohole, so hat man, wenn man mit X die

neuen Säure anbetrifft, die eigentlich zu der der Milch- und Glycolsäure nicht paßt, so könnte man dagegen bemerken, daß Strecker die nach der Formel zu derselben Reihe gehörende Leucinsäure als ölförmig beschreibt. Wie dem auch sein mag, man kann vorläufig die neue Säure mit dem Namen *Valerolactinsäure* bezeichnen. Sie scheint auch eine gewisse Analogie mit den sauren Körpern zu haben, die neulich von Heintz durch Einwirkung des Alkoholnatriums und einiger seiner Homologen auf Monochloressigsäure erhalten worden sind, und in deren Kochpunkte Heintz dieselbe merkwürdige Abweichung vom gewöhnlichen Gesetze auch gefunden zu haben scheint. Seine Untersuchungen erlauben die Existenz mehrerer sauren Körper vorauszusehen, die unter sich und mit den Säuren der Milchsäurereihe isomer sind. Diese Isomerie kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden :

Zahl der einbasischen Atome (oder was dasselbe ist, die Zahl der den Elementen gehörenden Affinitätseinheiten) des Radicals bezeichnet :

1. Einbasisch	$\text{X}_5 \text{H}\Theta$	$\text{X}_9 \text{H}\Theta$	$\text{X}_{13} \text{H}\Theta$	$\text{X}_{17} \text{H}\Theta$ u. s. w.
2. Zweibasisch	$\text{X}_4 2\text{H}\Theta$	$\text{X}_8 2\text{H}\Theta$	$\text{X}_{12} 2\text{H}\Theta$	$\text{X}_{16} 2\text{H}\Theta$ „
3. Dreibasisch	$\text{X}_3 3\text{H}\Theta$	$\text{X}_7 3\text{H}\Theta$	$\text{X}_{11} 3\text{H}\Theta$	$\text{X}_{15} 3\text{H}\Theta$ „

Drückt man das Verhältniß zwischen der Zahl der X-atome und der Wasserreste in Zahlen aus, so hat man :

1.	5	9	13	17	21	u. s. w.
2.	2	4	6	8	10	„
3.	1	$2\frac{1}{3}$	$3\frac{2}{3}$	5	$6\frac{1}{3}$	„

Betrachtet man nun das geometrische Verhältniß irgend einer Zahl zu den folgenden Zahlen derselben Reihe, so findet man, daß in der zweiten Reihe die Zahlen schneller als in der ersten, und in der dritten schneller als in den beiden vorhergehenden wachsen, und daß also die relative Menge der Wasserreste in der zweiten Reihe schneller abnimmt, als in der ersten, und in der dritten schneller, als in den beiden ersten.

Heintz glaubt die von ihm entdeckten Körper nicht als Aethersäuren betrachten zu dürfen, da sie der Einwirkung des Aetzkali's widerstehen; mir scheint es aber, daß ein solcher Schlufs nicht ganz gerechtfertigt werden kann. Sieht man die Milchsäure als zweibasisch an, so muß man die neuen Körper ihrer Bildungsart gemäß, welche der Bildung der Milchsäure aus Monochlorpropionsäure und Wasser analog ist, als Aethersäuren betrachten, während die Verbindungen, welche Heintz bei der Einwirkung der Monochlorsäuren auf die Salze der einbasischen Säuren zu erhalten hofft, wahrscheinlich der Buttermilchsäure von Wurtz und der Benzoëmilchsäure von Strecker und Socoloff analog sein werden. Die Milchsäure, obgleich zweibasisch, tauscht bei der Einwirkung von Aetzkali ihr zweites Wasserstoffäquivalent gegen Metall nicht aus; ihre zweibasischen Derivate erhält man nur unter besonderen Bedingungen, nämlich bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, und daher scheint das Studium der Einwirkung von diesem Reagens auf die neuen Körper von Heintz mehr als das der von Aetzkali geeignet, um ihre wahre Natur zu ermitteln. Wahrscheinlich können diese Körper, wie die Milchsäure selbst, bei einigen Reactionen das einbasische Radical $C_nH_{2n-2}(C_mH_{2m+1})O_2$, und bei anderen das zweibasische Radical $C_nH_{2n-2}O$ ausscheiden. Es ist indessen wahr, daß die Methylsalicylsäure durch Aetzkali zersetzt wird; diese Eigenschaft gehört aber vielleicht nur den aromatischen Säuren und genügt wohl nicht, um dieselbe Eigenschaft in den Aethylsäuren der Milchsäure und ihrer Homologe finden zu glauben. In der Voraussetzung, daß die von mir erhaltene Säure auch ein saurer Aether sein könnte und mit Rücksicht auf die bereits ausgesprochenen Gründe hielt ich es für interessant, die Einwirkung des Phosphorsuperchlorides auf valerolactinsäuren Kalk zu studiren. Wäre die Valerolactinsäure in der That mit der Milchsäure

homolog, so müßte dabei Monochlorvalerylchlorür entstehen, das mit Wasser Monochlorvaleriansäure geben würde, und diese letztere müßte, unter dem Einflusse von Wasserstoff im Entstehungsmomente, in die Valeriansäure übergehen. — Leider war die mir zur Verfügung stehende Menge der Substanz zu gering, um sichere Resultate zu erlangen.

Mischt man schnell 1 Aeq. valerolactinsäuren Kalk mit 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid, so entsteht sogleich eine lebhaft Reaction, und man erhält, wenn man die Mischung der Destillation unterwirft, ein aus Phosphoroxychlorür und einem organischen chlorhaltigen Producte bestehendes Destillat. Man isolirt dieses letztere, indem man zum Destillat nach und nach Stücke von Eis so lange zusetzt, als noch eine Einwirkung bemerkt wird. Das so erhaltene Product stellt ein gelbes Oel vor, welches schwerer als Wasser ist, einen besonderen scharfen, die Augen reizenden Geruch hat und auf Lackmuspapier keine Reaction zeigt. Es kann nicht ohne theilweise Zersetzung destillirt werden und der Kochpunkt scheint zwischen 150 und 160° zu liegen. Mit Wasser längere Zeit auf 100° erhitzt zersetzt es sich allmähig und liefert eine stark saure Lösung, die Chlorwasserstoffsäure und eine organische chlorhaltige Säure enthält. Behandelt man nämlich diese Lösung mit kohlensaurem Silberoxyd, so fällt Chlorsilber nieder und die abfiltrirte Flüssigkeit besitzt die Eigenschaft, sich durch Kochen zu trüben und wieder Chlorsilber abzuscheiden. Diese letzte Umwandlung geht aber nur langsam von statten. Das durch Abdampfen der kochend gesättigten Lösung erhaltene Silbersalz schien eine große Aehnlichkeit mit dem valerolactinsäuren Silberoxyde zu haben, aber als dasselbe durch Erhitzen zersetzt wurde, so bestand der Rückstand nicht aus reinem metallischem Silber, sondern enthielt auch Chlorsilber, und überhaupt entsprach der Silbergehalt des Salzes nicht ganz dem des valerolactinsäuren Silberoxydes.

Die minder flüchtigen Theile der bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf valerolactinsäuren Kalk erhaltenen rohen Producte gaben mit Wasser destillirt eine Lösung, die mit metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Noch einmal destillirt und mit Silbercarbonat gesättigt lieferte diese Lösung ein Silbersalz, welches mit Schwefel- oder Oxalsäure einen dem der Valeriansäure analogen Geruch entwickelte.

Ich bin der Hoffnung, diese Untersuchung nach einiger Zeit wieder verfolgen zu können; bis so lange wäre es verfrüht, irgend welche Folgerungen aus den letztbeschriebenen Thatsachen ziehen zu wollen; zum Schlusse aber glaube ich noch bemerken zu müssen, daß zwischen den Substanzen, die zur Bereitung des Jodmethylen dienen, und zwischen den in dieser Reaction sich bildenden Säuren ein gewisser Zusammenhang existirt. Bekanntlicher Weise giebt die Acrylsäure leicht Essig- und Ameisensäure, während die ihr analoge Zimmtsäure unter denselben Umständen Benzoësäure und Essigsäure liefert. Ferner haben die Versuche von Bertagnini und von Harnitzky gezeigt, daß umgekehrt aus Benzoylaldehyd oder Benzoësäure und aus der Gruppe C_2H_3 , die in Acetylderivaten eingeschlossen ist, Zimmtsäure erhalten werden kann. Auf ähnliche Weise wird hier aus Jodoform, welches die der Gruppe C_2H_3 analoge Gruppe CH einschließt, und aus einer Substanz, die ein leicht in Acetyl übergehendes Radical Aethyl enthält, Acrylsäure gebildet.

Betrachtet man die Propionsäure $C_3H_5O, H\Theta$ als dem Kohlenstofftypus (mechanischen Typus) C_3H_8 angehörend, so muß Acrylsäure $C_3H_3O, H\Theta$ zum Typus C_3H_6 gerechnet werden. Dieser letztere aber, wie überhaupt die Typen C_nH_{2n} , besitzt bekanntlich die Eigenschaft, sich mit 2 einbasischen Moleculen direct vereinigen zu können; er hat zwei Verwandtschaftseinheiten frei. Man weiß auch ferner, daß

ein zusammengesetztes Molecul, welches kein Vereinigungsvermögen (keine freie Affinität) hat, indem es 1, 2 oder 3 einbasische Molecule aus seiner Zusammensetzung verliert, einen ein-, zwei- oder dreibasischen Rest bildet. Man ist also zu der Annahme genöthigt, daß das eine zweibasische Molecul auch mit einem solchen Molecule sich verbinden kann, das keine freie Affinität hat; denn giebt das letztere dem ersten ein einbasisches Molecul ab, so werden sie beide einbasisch. — Auf diese Weise könnte auch die Acrylsäure mit Alkohol sich vereinigen, und man hat in der That:

$$C_3H_4O_2 + C_2H_6O = C_5H_{10}O_3 \text{ (Valerolactinsäure).}$$

Es ist meiner Ansicht nach nicht unwahrscheinlich, daß die Valerolactinsäure einmal wirklich durch solche directe Vereinigung dargestellt werden wird. — Jedenfalls aber ist die synthetische Bildung der Säuren bei der Einwirkung des Alkohalnatriums auf Jodoform eine nicht uninteressante Thatsache.

Kasan, den $\frac{27. \text{ Januar}}{8. \text{ Februar}}$ 1860.

Ueber eine organische Base in der Coca*).

Wie schon in den ältesten Zeiten, findet man noch jetzt in Peru und anderen Ländern Südamerika's den Genuß der Coca, der Blätter von Erythroxylon-Arten, namentlich bei den Indianern, die sie mit etwas ungelöschtem Kalk oder Asche zu kauen pflegen, allgemein verbreitet, und es macht dieser Strauch dort einen nicht unbedeutenden Gegenstand der Cultur

*) Aus d. Nachrichten von der G. A. Universität und der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen vom 21. März 1860.