XX.

Intermediäre Reihen der polyatomischen Verbindungen.

Von

A. Lourenço.

(Compt. rend. t. L, p. 607.)

Bei Gelegenheit der Entdeckung des Diäthylenglykols (s. dies. Journ. LXXIX, 212) habe ich die Existenz intermediärer Reihen zwischen polyatomischen Verbindungen erwähnt, Reihen, welche entstanden sind durch Condensation von 2 Mol. dieser Verbindungen unter Elimination von 1 oder 2 Aeq. Wasser. In der Absicht, die Umstände der Bildung dieser interessanten Verbindungen zu studiren, liess ich Glykol auf Bernsteinsäure in äquivalenten Mengen bei 190–200° während 10 Stunden in zugeschmolzenen Röhren wirken. Ich glaubte, dass unter diesen Umständen die Reaction nach folgender Gleichung vor sich gehen würde:

Das Resultat hat meine Vermuthung bestätigt. Die in kaltem Glykol unlösliche Bernsteinsäure löst sich bei 150° vollständig darin auf, und nach dem Erkalten erhält man eine klare, homogene, ölige Flüssigkeit, von der Consistenz des Glycerins, welche sauren Geschmack, stark saure Reaction besitzt und sich bei der Destillation zersetzt. Diese Flüssigkeit sich selbst während 24 Stunden überlassen verwandelt sich in eine Masse sehr kleiner Krystalle, welche über 100° schmelzen.

Die Analyse der Flüssigkeit, welche durch Erhitzen über 200° von dem kleinen Ueberschuss des angewendeten Glykols befreit war, sowie die Analyse der 2 oder 3 Mal mit kleinen Mengen Alkohols gewaschenen, gepressten und getrockneten Krystalle gaben folgende Resultate.

Die Analyse 4 ist mit Krystallen der Säure gemacht.

	1.	2	3.	4.	Mittel.	Berechnet.
Kohlenstoff	44,07	44,18	44,45.	44,08	44,20	C ₆ 44,44
Wasserstoff	6,62	6,42	6,39	6,24	6,41	H ₁₀ 6,16
Sauerstoff						O ₃ 49,40
						100,00

Die Zahlen entsprechen der Formel:

Diese interessante Verbindung hat analoge Constitution wie das Diäthylenglykol und kann als diese Verbindung betrachtet werden, mit Substitution von 1 Aeq. Aethylen durch 1 Aeq. Succinyl wie folgende Formeln zeigen:

Ich werde diese Verbindung *Succinäthylensäure* nennen. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Die Verbindungen dieser Art, Alkohole, einfache und zusammengesetzte Säuren (gebildet durch zwei diatomische verschiedene Radicale), zeigen die specielle Eigenschaft, dass, wenn einmal ihre Basicität gut bestimmt ist, sie einen sichern Beweis geben, dass die Radicale, aus welchen sie bestehen, diatomisch sind, wegen der Unmöglichkeit ihre Formeln zu spalten. Man kann sich daher mit Vortheil dieses Mittels bedienen zur Bestimmung der Basicität gewisser diatomischer Säuren, welche noch von einigen Chemikern bestritten wird.

Die Basicität der Succinäthylensäure wurde durch Analyse des Silbersalzes bestimmt. Ihre wässrige Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, der Ueberschuss desselben entfernt und dann in der Wärme durch vollkommen neutrales salpetersaures Silberoxyd gefällt, der gelatinöse sehr voluminöse Niederschlag ist in Säuren, selbst in Essigsäure sehr löslich; er wurde nach dem Waschen zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrock-

net. Zwei verschiedene Portionen aus derselben Lösung gefällt gaben die folgenden Resultate:

		Berechnet.	
I.	II.	Salz mit 1 Aeq. Silber.	Salz mit 2 Aeq. Silber.
C	20,59	20,59	19,15
H	2,42	2,42	2,12
Ag	54,48	54,48	57,44
O	—	29,38	21,29

Es folgt aus diesen Zahlen, dass sich in beiden Versuchen eine beträchtliche Menge succinäthylensaures Silberoxyd mit 1 Aeq. Silber gebildet hatte; die Zahlen nähern sich aber mehr dem Salze mit 2 Aeq. Silber. Ich werde die Analysen wiederholen.

Succinglykol. Die Succinäthylensäure giebt bei hoher Temperatur, nahe bei 300°, unter Wasserverlust beim Erkalten eine krystallinische bei ungefähr 90° schmelzende Masse. Dieselbe schmilzt in kochendem Wasser zu einem dicken Oel, das beim Erkalten wieder fest wird und bei Anwendung von reiner Säure neutral reagirt. Dieses Verhalten gestattet die freie Bernsteinsäure zu entfernen, zu dem Zwecke wird die feste Masse in Wasser geschmolzen, dieses 2 oder 3 Mal decantirt, das erkaltete Product zwischen Papier gepresst und bei 160° getrocknet. Producte von zwei Darstellungen gaben:

	I.	II.	Berechnet.
C	49,39	49,48	50,00
H	5,68	5,92	5,56
O	—	—	44,44
			100,00

Diese Zahlen führen zu der Formel:

Das ist die des Succinglykols.

Es ist diess das erste Beispiel einer vollkommen bestimmten Verbindung in welcher ein zweiatomisches Radical 2 At. typischen Wasserstoffs einer gleichfalls zweiatomischen Verbindung ersetzt hat.

Dieser Aether ist vollkommen neutral, unlöslich in Wasser und Aether, löst sich reichlich in kochendem Al-

kohol und scheidet sich beim Erkalten daraus in sehr kleinen Krystallen ab, durch Destillation wird er zersetzt.

Es ist wahrscheinlich, dass andere zweibasische Säuren mit dem Glykol ähnliche Säuren und Aether wie der beschriebene bilden; ich bin damit beschäftigt diess zu untersuchen.

XXI. Notizen.

1) *Krystallform und optisches Verhalten des Camphers.*

Von Des Cloizeaux.

(*Compt. rend. t. XLVIII, p. 1064.*)

Der gewöhnliche oder der Laurineen-Campher kommt in krystallinischen so verworrenen Massen vor, dass man bis jetzt keine genaue krystallographische Bestimmung damit gemacht hat und im Allgemeinen annahm, seine Form gehöre zum regulären System. Man kann jedoch Campher in vollkommen bestimmten Krystallen erhalten, indem man ihn in einem verschlossenen Gefässe sich selbst überlässt, wobei er ausserordentlich langsam sublimirt.

Es sind mir von H. Robiquet auf solche Weise (in 3 Jahren) entstandene Krystalle übergeben worden, an denen ich mit Leichtigkeit optisches und krystallographisches Verhalten prüfen konnte.

Diese Krystalle sind vollkommen klare hexagonale Tafeln, einige von 7—8 Mm. Durchmesser, bei einer Dicke, welche 2 Mm. nicht übersteigt und gewöhnlich zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ Mm. schwankt. Ihre Form ist ein regelmässiges hexagonales Prisma $b\frac{1}{2}$, sehr kurz mit einer hexagonalen Pyramide, die durch eine breite Basis abgestumpft ist. Das Mittel vieler Messungen gab mir $118^{\circ} 9'$ für die Neigung der Basis zu den Flächen der Pyramide; diese Pyramide ist demnach identisch mit der gewöhnlichen Form des Jodsilbers und des Schwefelcadmiums.