gewebe des Fötus so reichlich vorhanden ist, sogleich nach der Geburt für immer verschwindet. Wirkt hier nicht der Uebergang aus dem Dunkel in das Licht?

Es ist indessen nicht außer Acht zu lassen, daß schon ein sehr schwaches Licht zur Wirkung ausreicht, besonders wenn es durch die Gegenwart von Salzen unterstützt wird, und daß die amylogenen Thätigkeiten des Menschen und der meisten Thiere keine Unterbrechung im Winter erleiden.

Wenn aber, wie kaum zu zweifeln, das Licht auch bei den Umwandlungen im thierischen Körper eine langsame aber sehr mächtige Rolle spielt, so ist es einleuchtend, daß die Kenntnifs der Stoffe, welche solche Einflüsse des Lichtes begünstigen oder hindern, für die Medicin in gewisser Beziehung sehr wichtig werden dürfte. Wir erinnern nur an die Verhältnisse des Diabetes und die bereits bemerkte Einwirkung des Lichtes auf die Scrophelkranken.

Die eigentlichen, inneren Vorgänge der Ernährung sind ja bis jetzt noch ganz *im Dunkel* geblieben, und so dürfte jede Andeutung willkommen sein, die zu weiteren Forschungen führt.

Ueber die Einwirkung der Säuren auf Glycol; von Dr. *Maxwell Simpson*.

Zweite Abhandlung *).

Seit der Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich ein passenderes Verfahren,

*) Proceedings of the London R. Soc. X, 114. Die erste Abhandlung vgl. Bd. CXII, S. 146 dieser Annalen.

das Glycol-Chloracetin darzustellen, entdeckt. Ich habe gefunden, daß das einfach-essigsäure Glycol durch die Einwirkung von Salzsäure eben so rasch zu dieser Verbindung umgewandelt wird, wie eine Mischung von Essigsäure und Glycol. Da das einfach-essigsäure Glycol leicht zu bereiten ist und zu diesem Zweck nicht einmal ganz rein zu sein braucht, so läßt sich das Glycol-Chloracetin nach dem neuen Verfahren in großem Mafsstab und mit äußerster Leichtigkeit darstellen. Man braucht nur in das bei 100° erhaltene einfach-essigsäure Glycol trockenes Chlorwasserstoffgas einzuleiten, bis die Menge des sich auf Zusatz von Wasser ausscheidenden Oels nicht mehr zunimmt. Das Ganze wird dann mit Wasser gut gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Fast Alles geht zwischen 144 und 146° über. So dargestellte Flüssigkeit ergab bei der Analyse folgende Zahlen, welche über die Identität derselben mit Glycol-Chloracetin keinen Zweifel lassen :

	berechnet	gefunden
C ₈	39,18	39,01
H ₇	5,71	5,83
O ₄	26,14	—
Cl	28,97	—

Die Reaction, bei welcher diese Verbindung entsteht, läßt sich ausdrücken durch die Gleichung :

Ich habe die Dampfdichte des Glycol-Chloracetins bestimmt und dabei Resultate erhalten, welche die von mir für diese Verbindung gegebene Formel bestätigen. Ich fand die Dampfdichte = 4,369; sie berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume zu 4,231. — Ich habe auch festgestellt, daß bei der Einwirkung von Kalilösung auf Glycol-Chloracetin Aethylenoxyd, und nicht Glycol, entsteht; der Vorgang ist :

Einwirkung des Glycol-Chloracetins auf buttersaures Silber; Bildung von butteressigsäurem Glycol. — Aequivalente Gewichtsmengen von Glycol-Chloracelin und buttersaurem Silber wurden in einem langhalsigen Kolben bei einer zwischen 100 und 200° schwankenden Temperatur erhalten, bis die ganze Menge des Silbersalzes zu Chlorsilber umgewandelt war. Das Product wurde dann mit Aether digerirt und die filtrirte Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Sobald aller Aether ausgetrieben war, stieg das Thermometer rasch auf 180°, und zwischen dieser Temperatur und 215° ging nun fast Alles über. Dieses Destillat wurde fractionirt aufgefangen, und von dem zwischen 208 und 215° Uebergegangenen die Zusammensetzung bestimmt. Die hier erhaltenen Zahlen führen zu der Formel des butteressigsäuren Glycols,

$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right.$, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist :

	berechnet	gefunden	
C ₁₆	55,17	54,31	55,58
H ₁₄	8,04	8,20	7,97
O ₈	36,79	—	—

Ich bestimmte auch die Menge der Säuren quantitativ, indem ich ein bekanntes Gewicht des butteressigsäuren Glycols mit Barythydrat auf die bekannte Weise erhitzte. Die Quantität schwefelsaurer Baryt, welche ich erhielt, gab 2,2 Aeq. Säure in 1 Aeq. der analysirten Substanz an. Dafs hier ein Ueberschufs an Säure gefunden wurde, beruhte wohl darauf, dafs der untersuchten Substanz noch etwas freie Buttersäure beigemischt war. Die Bildung des butteressigsäuren Glycols erklärt sich nach folgender Gleichung :

Bei vielen Reactionen ersetzt Chlor H + O₂ oder wird es durch diese Atomgruppe ersetzt; hier wird es durch die Atomgruppe C₈H₇O₂ (äq. H) + O₂ ersetzt.

Die von mir als butteressigsäures Glycol benannte Verbindung schmeckt bitter und scharf. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Sie ist specifisch schwerer als Wasser. Sie ist ein sehr beständiger Körper; Kalilauge zersetzt sie selbst bei dem Kochen nur schwierig.

Ich zweifle nicht daran, daß sich noch viele analoge Verbindungen auf die so eben beschriebene Art darstellen lassen.

Einwirkung des Glycol-Chloracetins auf Natrium-Alkoholat. — In der Hoffnung, eine zwischen zweifach-essigsaurem Glycol und Diäthylglycol intermediäre Verbindung zu erhalten, beschloß ich, die Einwirkung des Glycol-Chloracetins auf Natrium-Alkoholat zu untersuchen; ich dachte, der gewünschte Körper möge sich bilden entsprechend der Gleichung :

Um hierüber Gewissheit zu haben, erhitzte ich äquivalente Mengen beider Substanzen in einem zugeschmolzenen Kolben etwa zwei Stunden lang im Wasserbad. Meine Erwartungen gingen indessen nicht in Erfüllung. Nach Eröffnung des Kolbens fand ich, daß die Einwirkung zu weit vorgeschritten war, sofern sich zugleich mit dem Chlornatrium Essigäther gebildet hatte.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Buttersäure auf Glycol; Bildung von Glycol-Chlorbutyrin. — Die letztere Verbindung wird in ähnlicher Weise wie die homologe Essig-

säure-Verbindung dargestellt, nämlich durch Einleiten eines Stromes von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine bei 100° erhaltene Mischung äquivalenter Gewichtsmengen von Buttersäure und Glycol. Sobald die Einwirkung beendet ist, wird das Product mit Wasser gut gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Der gröfsere Theil geht zwischen 160 und 182° über. Dieser mufs nochmals rectificirt und die zwischen 175 und 182° übergehende Portion besonders aufgefangen werden. Letztere gab bei der Analyse Resultate, die mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_2$ übereinstimmen, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist :

	berechnet	gefunden	
C ₁₂	47,84	47,76	—
H ₁₁	7,30	7,31	—
O ₄	21,28	—	—
Cl	23,58	—	23,88

Die Reaction, auf welcher die Bildung dieses Körpers beruht, läßt sich ausdrücken durch die Gleichung :

Glycol-Chlorbutyrin, wie ich diese Verbindung nennen will, hat einen scharfen und etwas bitteren Geschmack; es siedet bei etwa 190°; sein spec. Gewicht ist bei 0° = 1,0854. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Es wird durch eine siedende Kalilösung nur schwierig, aber durch festes Aetzkali rasch zersetzt, wobei Chlorkalium, buttersaures Kali und Aethylenoxyd entstehen.

Ich habe festgestellt, dafs butteressigsäures Glycol, die S. 117 f. beschriebene Aetherart, aus dieser Verbindung durch die Einwirkung von essigsäurem Silber eben so gut, als aus Glycol-Chloracetin dargestellt werden kann. Man verfährt

ganz in der oben angegebenen Weise, nur mit dem Unterschied, daß die aufeinander einwirkenden Substanzen nicht über 150° erhitzt werden dürfen. Das auf diese Art dargestellte buttersigsäure Glycol ergab bei der Analyse folgende Resultate :

	berechnet	gefunden
C ₁₆	55,17	56,29
H ₁₄	8,04	8,75
O ₈	36,79	—

Die Menge dieser Substanz, welche zu meiner Verfügung stand, war so klein (da der gröfsere Theil des von mir erhaltenen Productes verloren gegangen war), daß ich sie nicht vollständig reinigen konnte; deshalb stimmen die gefundenen Zahlen nicht ganz gut mit den berechneten.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Benzoësäure auf Glycol; Bildung von Glycol-Chlorbenzoycin. — Auf eine Mischung äquivalenter Gewichtsmengen von Glycol und vorher geschmolzener und gepulverter Benzoësäure liefs ich während mehrerer Stunden trockenes Chlorwasserstoffgas einwirken; die Mischung wurde während der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, ebenso wie dies bei der Darstellung der im Vorhergehenden besprochenen analogen Verbindungen geschah, auf 100° erhitzt erhalten. Das so dargestellte Product war eine weiche weifse Masse und enthielt eine beträchtliche Menge unverbunden gebliebener Benzoësäure. Diese wurde in der Art beseitigt, daß die Masse mit heifsem Wasser geschüttelt wurde, bis sie bei dem Erkalten nicht mehr fest wurde sondern vollkommen flüssig blieb. Zuletzt wurde sie in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung mittelst Wasser niedergeschlagen. Der so erhaltene Körper wurde nach dem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure, ohne vorher der Destillation unterworfen zu sein, analysirt (I). Ein anderes in gleicher Weise dargestelltes Präparat wurde

nach vorgängiger Destillation analysirt (II); bei der Destillation ging unter 254° kein Tropfen über, sondern Alles zwischen 254 und 270°; das zwischen 260 und 270° Uebergehende wurde besonders aufgefangen, und dieses zur Ausführung der Analyse verwendet. Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen mit den von der Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{O}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}$

überein :

berechnet		gefunden	
		I	II
C ₁₈	58,54	59,70	58,69
H ₉	4,87	5,01	5,31
O ₄	17,35	—	—
Cl	19,24	17,93	—

Dem nicht destillirt gewesenen Präparat war ohne Zweifel eine Spur freier Benzoësäure beigemischt, was wohl auf den Kohlenstoff- und Chlorgehalt, aber nicht auf den Wasserstoffgehalt von Einfluss sein mußte.

Glycol-Chlorbenzoycin, wie man diesen Körper nennen kann, schmeckt scharf und etwas bitter, ist unlöslich in Wasser aber leicht löslich in Alkohol und in Aether, wird durch siedende Kalilösung nur schwierig, durch festes Aetzkali leicht zersetzt, und liefert dabei ganz entsprechende Zersetzungsproducte wie die bereits besprochenen analogen Substanzen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycol; Bildung von Aethylenjodid oder Glycol-Jodhydrin. — Jodwasserstoffgas wird von Glycol sehr begierig absorbirt; beträchtlich viel Wärme wird während des Einleitens des Gases entwickelt, und die Flüssigkeit wird schwarz und dickflüssig durch die Ausscheidung von freiem Jod. Wird das Jod mittelst verdünnter Kalilösung beseitigt, so kommt eine Masse kleiner weißer Krystalle zum Vorschein, die ich sogleich für

Aethylenjodid hielt. Um keinen Zweifel hierüber zu lassen, unterwarf ich die Krystalle, nach vorgängiger Reinigung derselben durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, der Analyse; die hierbei erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel des Aethylenjodids :

	berechnet	gefunden
C ₄	8,51	8,73
H ₄	1,42	1,78
J ₂	90,07	—

Die Reaction, auf welcher die Bildung des Aethylenjodids beruht, läßt sich ausdrücken durch die Gleichung :

Dafs die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Glycol so wesentlich von der des Chlorwasserstoffs verschieden ist, beruht ohne Zweifel darauf, dafs die chemische Anziehung zwischen Jod und Wasserstoff viel geringer ist, als die zwischen Chlor und Wasserstoff.

Verhindert man andererseits, dafs die Temperatur des Glycols während des Einleitens von Jodwasserstoffgas steigt, indem man das es enthaltende Gefäfs mit kaltem Wasser umgiebt, so wird ein flüssiges Product erhalten, das von ausgeschiedenem Jod dunkelbraun gefärbt ist. Ich habe bis jetzt noch kein Mittel gefunden, dieses Product zu reinigen, da es in Wasser löslich ist und sich bei der Destillation zersetzt. Ich glaube jedoch, dafs es die dem von Wurtz ent-

deckten Glycol-Chlorhydrin $\left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ entsprechende Jod-
Cl

verbindung ist. Ein Theil dieser Flüssigkeit, welchen ich von freiem Jod einfach durch Schütteln mit Quecksilber befreit hatte, gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den von der Formel des Glycol-Jodhydrins geforderten erträglich übereinstimmten; nach beendigter Analyse fand ich jedoch,

daß beträchtlich viel Quecksilberjodid darin gelöst war. Ein anderer Theil, aus welchem ich das freie Jod mittelst metallischen Silbers beseitigt hatte, gab bei der Analyse 11,1 pC. Kohlenstoff und 3,5 Wasserstoff, während 13,9 pC. Kohlenstoff und 3,0 pC. Wasserstoff hätten erhalten werden sollen. Uebrigens ist eine Analyse gar nicht nöthig, um über die Zusammensetzung dieses Körpers Aufschluß zu geben. Die bei der Einwirkung von Kali sich bildenden Producte geben einen eben so sicheren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Zusammensetzung ab, als eine Analyse es thun könnte. Diese Producte sind Jodkalium und Aethylenoxyd.

Glycol-Jodhydrin ist löslich in Wasser und in Alkohol. unlöslich in Aether. Es erregt zuerst keinen Geschmack auf der Zunge, aber nach einiger Zeit schmeckt es im höchsten Grade brennend. Bei dem Erhitzen wird es zu Aethylenjodid und vermuthlich zu Glycol zersetzt. Auf Silbersalze wirkt es mit großer Heftigkeit ein.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Essigsäure auf Glycol; Bildung von Glycol-Jodacetin. — Ein Strom von Jodwasserstoffgas wurde in eine kalt gehaltene Mischung äquivalenter Mengen von krystallisirbarer Essigsäure und Glycol geleitet. Sobald eine Probe der Flüssigkeit bei Zusatz von Wasser eine erhebliche Menge einer ölartigen Ausscheidung gab, wurde die Einwirkung des Jodwasserstoffs unterbrochen, denn bei allzulanger Einwirkung desselben entsteht leicht Aethylenjodid. Das so erhaltene Product wurde mit sehr verdünnter Kalilösung gewaschen, im leeren Raum getrocknet und analysirt. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, mit der

Formel $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \end{matrix}} \right\} \text{O}_2 : \text{J}$

	berechnet	gefunden	
C ₈	22,42	21,95	22,30
H ₇	3,27	3,31	3,50
O ₄	14,96	—	—
J	59,35	—	—

Glycol-Jodacetin schmeckt süßlich und beissend; es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether; sein spec. Gewicht ist gröfser als das des Wassers. Stark abgekühlt krystallisirt es in Tafeln. Mit Kali erhitzt giebt es Jodkalium, essigsaures Kali und Aethylenoxyd. Durch Silbersalze wird es leicht zersetzt.

Diese Verbindung läfst sich auch sehr leicht in der Art erhalten, dafs man Jodwasserstoffgas auf einfach-essigsaures Glycol einwirken läfst. Die Flüssigkeit mufs während des Einleitens des Gases kalt erhalten werden, und das Einleiten selbst ist zu unterbrechen, sobald eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser eine reichliche ölige Ausscheidung giebt. Die ganze Menge der Flüssigkeit wird dann mit verdünnter Kalilösung gewaschen und im leeren Raum getrocknet. Ein in dieser Art dargestelltes Präparat gab bei der Analyse 22,62 pC. Kohlenstoff und 3,43 Wasserstoff.

Ich hoffe, bald Gelegenheit zu haben, diese Jodverbindungen noch genauer untersuchen zu können.

Einwirkung von wasserfreier Essigsäure auf Glycol; Bildung von einfach-essigsaurem Glycol. — Eine Mischung äquivalenter Gewichtsmengen von wasserfreier Essigsäure und Glycol wurde in einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Stunden auf eine 170° nicht übersteigende Temperatur erhitzt. Als nach dem Oeffnen der Röhre der Inhalt derselben destillirt wurde, blieb das Thermometer ziemlich lange Zeit bei etwa 120°, dem Siedepunkt der krystallisirbaren Essigsäure, stationär, und stieg dann rasch auf 180°, zwischen

welcher Temperatur und 186° der Rest der Flüssigkeit überging. Der letztere Theil des Destillats wurde der Analyse unterworfen und erwies sich als reines einfach-essigsaures Glycol :

	berechnet	gefunden
C ₈	46,15	46,02
H ₈	7,69	7,80
O ₆	46,16	—

Folgende Gleichung erklärt die hier stattfindende Einwirkung der wasserfreien Essigsäure auf das Glycol :

Die hier beschriebenen Versuche wurden in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Ueber Synthese der Salicylsäure.

(Briefliche Mittheilung von H. Kolbe.)

Die vor sechs Jahren von Gerland gemachte Beobachtung, dafs die Anthranilsäure durch salpetrige Säure in Salicylsäure umgewandelt wird, während die der Anthranilsäure isomere Amidobenzoësäure unter gleichen Verhältnissen Oxybenzoësäure liefert, führte mich zuerst auf die nahe liegende Vermuthung, dafs die Salicylsäure eine der Aetherkohlen- säure ähnliche Zusammensetzung habe, nämlich Phenyl- oxydkohlensäure sei :