

# ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXVI. Bandes zweites Heft.

## I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

### Untersuchungen über die einbasischen Säuren;

von

A. Geuther\*),  
Professor in Jena.

#### I. Essigsäure.

#### 1. Abhandlung.

Wenn man die Formel der Essigsäure schreibt:  
 $C^2H^2, C^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ HO \end{array} \right.$  so hat man eine Gruppierung der Elemente, durch welche die verschiedenartigsten chemischen Beziehungen dieser Säure auf einfache, der Natur der Bestandtheile entsprechende Weise veranschaulicht werden können, eine Gruppierungsweise, welche frei ist von jedem seiner Natur nach undarstellbaren (hypothetischen) Bestandtheil. Die Formeln für die nächsten mit ihr zusammenhängenden Körper sind dann:

Neutrale Sauerstoffsalze . . . .	$C^2H^2, C^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ MO \end{array} \right.$
„ Wasserstoffsalze . . . .	$C^2H^2, C^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ HO, H^3N \end{array} \right.$
Essigäther . . . . .	$C^2H^2, C^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ HO, C^4H^4 \end{array} \right.$
Chlorür . . . . .	$C^2H^2, C^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ HCl \end{array} \right.$
Amid . . . . .	$C^2H^2, C^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ H^3N \end{array} \right.$

\*) Vom Herrn Verfasser als Separatabdruck aus den Göttinger gelehrten Anzeigen dem Unterzeichneten gütigst mitgetheilt.  
H. Ludwig.

Die Essigsäure erscheint, mit dem Kohlenwasserstoff verglichen, aus dem sie durch Oxydation hervorgeht, mit dem Aethylen (im Alkohol) nämlich, als ein „Oxyäthylen“. Vom Aethylen trennt sich ein Theil Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von  $C^2H^2$ ; derselbe wird oxydirt zu  $C^2O^2$  und  $H^2O^2$ : Beide Oxydationsproducte bleiben in Verbindung mit dem Rest des Kohlenwasserstoffs ( $C^2H^2$ ) — ein Verhalten, das bei der Bildung der „Oxy-säuren“ immer vorkommt und geeignet ist die Eigenthümlichkeiten derselben zu erklären, ein Verhalten, von dem ich in einer späteren Mittheilung ausführlicher zu reden gedenke.

Wenn nun auch die Essigsäure als „Oxyäthylen“ aufgeführt werden kann, so unterscheidet sie sich doch von den „Oxysäuren“ dadurch, dass die in ihr, durch Oxydation entstandenen, denkbaren 2 Mgt. Wasser nur zur Hälfte durch Metalloxyde bis jetzt haben ersetzt werden können (essigsäure Salze), während dagegen in den Oxy-säuren häufig sämmtliches durch Oxydation entstandene denkbare Wasser durch Metalloxyde vertreten werden kann, wie die bei ihnen mögliche dritte Reihe von Salzen, die sogen. basischen, zeigen.

Es entsteht nur die Frage, ist dieser Unterschied ein fundamentaler, gelingt es wirklich auf keine Weise jenes bis jetzt nicht ersetzte Wasser der essigsäuren Salze durch andere Oxyde zu ersetzen? Um sie zu beantworten, wurden 2 essigsäure Salze der Einwirkung des Natriums unterworfen, das wasserfreie essigsäure Natron im geschmolzenen Zustande und der Essigäther. Bei der Einwirkung von Natrium auf die erstere Verbindung, die nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt worden ist, findet in der That Wasserstoffentwicklung statt, allein es entstehen bei dieser Einwirkung gleich so viele secundäre Producte, dass keine Hoffnung vorhanden ist, mit Hülfe dieses Salzes zu einem Resultat zu gelangen. Es wurde deshalb das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Aethylensalz der

Essigsäure, der Essigäther, angewandt. Derselbe war auf die gewöhnliche Weise dargestellt und wiederholten Rectificationen unterworfen worden, so dass er genau den für ihn angegebenen Siedepunct ( $74^{\circ}$ ) zeigte. Es wurde nun in einer tubulirten Retorte, deren Hals aufrecht gestellt und mit einem Kühlapparat verbunden war, auf denselben Natriumstückchen geworfen und ein Strom trocknen Wasserstoffgases dauernd darüber geleitet. Dieselben überzogen sich sogleich unter Wasserstoffentwicklung mit einem weissen voluminösen Salze, welches sich in dem Maasse, als sie sich auflösten, vermehrte und allmählig den Essigäther in einen dichten Brei verwandelte. Nach und nach war eine geringe bräunliche Färbung des Aethers eingetreten. Ueberall, wo das Natrium darin sichtbar wurde, erschien seine Oberfläche nicht blank sondern immer mit dem im Essigäther unlöslichen Salz überzogen. Nachdem eine beträchtliche Menge des festen Productes entstanden und das Natrium verschwunden war, wurde zur Untersuchung des ersteren der Essigäther aus dem Wasserbade fast völlig abdestillirt, der bräunliche Retortenrückstand mit wasserfreiem Aether, worin der Farbstoff allein löslich war, gewaschen, abfiltrirt, das weisse Salz rasch ausgepresst und über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet. Die Analyse zeigte, dass es wasserfreies essigsäures Natron war. Das braun gefärbte ätherische Filtrat wurde nun im Wasserbade vom Aether und Essigäther befreit. Es blieb wenig eines braun gefärbten Oels zurück. Um davon mehr zu erhalten, wurde der vom essigsäuren Natron abdestillirte Essigäther zum zweiten Male auf die nämliche Weise der Einwirkung des Natriums unterworfen. Anfangs fand wiederum über die ganze Oberfläche des Natriums die Bildung des weissen unlöslichen Salzes (unter allmählicher Bräunung der Flüssigkeit) statt, später jedoch hörte dieselbe auf, das Metall wurde blank, es löste sich jetzt unter Wasserstoffentwicklung vollkommen in Essigäther. Als dieser Zeitpunkt eingetreten war, wurde der Essigäther wiederum abdestillirt und

von Neuem der Einwirkung des Natriums unterworfen. Jetzt löste sich dasselbe sogleich vollkommen auf, ohne Abscheidung irgend welchen Salzes und wie früher unter allmäliger Bräunung der Flüssigkeit.

Aus diesen Versuchen geht zweierlei hervor: 1) dass die anfängliche Bildung des essigsauen Natrons einer Verunreinigung des angewandten Essigäthers, trotz häufiger Rectificationen und trotz des constanten Siedepunctes von  $74^{\circ}$ , an Essigsäure und vielleicht auch an Alkohol, zuzuschreiben ist, dass reiner Essigäther ein ganz anderes Verhalten zeigt; 2) dass der letztere chemisch rein durch die bis jetzt angegebenen Weisen nicht erhalten werden kann. Der mit Natrium gereinigte Essigäther besitzt den niedrigen Siedepunct  $72^{\circ},78$  (corr.) —

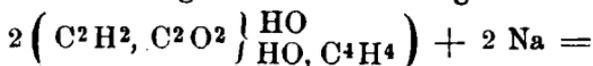
In dem Maasse, als das Natrium verschwindet, verdickt sich die Flüssigkeit unter Bräunung und verlangsamt sich die Einwirkung so, dass man durch gelindes Erwärmen dieselbe zu befördern hat. Wenn die verbrauchte Menge des Natriums 12 Proc. vom Gewicht des angewandten Essigäthers beträgt, ist sie so langsam geworden, dass man gut thut mit dem Zusatz von Natrium aufzuhören. Man lässt nun im Wasserströme erkalten. Der ganze Retorteninhalte erstarrt zu einer festen Krystallmasse. Durch gelindes Erwärmen, zuerst im Wasserbade, macht man sie wieder flüssig, wobei gewöhnlich wenige Krusten von essigsauem Natron ungelöst bleiben und giesst von diesen ab durch den Tubulus die warme dick fließende Masse in ein oder mehrere wohl getrocknete und mit guten Stöpseln verschliessbare Kochflaschen. Beim Erkalten erstarrt Alles wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche durch wiederholtes Auskochen mit wasserfreiem Aether allmähig fast völlig vom Farbstoff, der in Lösung geht, befreit werden kann. Es wird abfiltrirt, die weisse Krystallmasse rasch ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem ätherischen Filtrat, das gut verschlossen aufbewahrt werden muss, scheidet sich nach längerem

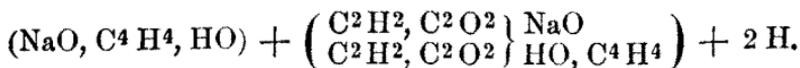
Stehen noch mehr von der Verbindung ab, mit der ebenso verfahren wird. Da dies entstandene Salz durch Wasser äusserst leicht verändert wird, so muss bei dieser Waschung und Reinigung möglichst rasch operirt werden, um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten. Da dieses, vollkommen zu erreichen, nicht möglich ist, so ist auch das so erhaltene Product stets mit den durch das Wasser entstehenden Zersetzungsproducten, hauptsächlich mit essigsauerm Natron, in geringer Menge verunreinigt, welche Verunreinigung durch die Wirkung des, während des Zerschneidens von Natrium an der Luft auf seiner Oberfläche gebildeten, Natronhydrats auf den Essigäther sich noch vermehrt. Die durch die Analyse der Natriumverbindung erhaltenen Werthe müssen also nothwendig im Sinne einer Verunreinigung durch essigsaueres Natron gedeutet werden. Die Analyse des über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrockneten, noch durch etwas Farbstoff gelblich gefärbten Salzes ergab 26,4 Proc. Natron im Mittel, 41,8 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff. Ein weisseres Salz von einer zweiten Darstellung: 24,2 Proc. Natron, 40,0 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff. Die reine Verbindung würde demnach, da das hier verunreinigende essigsauere Natron mehr Natron (37,8 Proc.) und weniger Kohlenstoff (29,3 Proc.) und Wasserstoff (3,7) Proc.) enthält, einen noch höheren Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt und einen niedrigeren Natrongehalt ergeben haben.

Die oben erwähnte Eigenschaft der Verbindung in Aether etwas löslich, und die Eigenschaft des essigsaueren Natrons darin unlöslich zu sein, wurde nun benutzt, beide zu trennen. Das durch Auskochen mit Aether nach dem Erkalten im Filtrat in Form weisser verfilzter Nadeln abgeschiedene Product wurde rasch abfiltrirt, ausgepresst und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Sein Natrongehalt betrug 19,3 Proc., während der von Aether ungelöst gebliebenen Rückstandes sich auf 32,6 Proc. erhöht hatte. Die geringe Löslichkeit der Verbindung in reinem Aether aber gestattet in kurzer Zeit und bei

möglichstem Luftabschluss nicht wohl eine grössere Menge der Verbindung zu reinigen, was leichter auf folgende Weise erreicht wird. Man kocht das Salz längere Zeit mit einem Gemisch von etwa 6 Th. Aether und 1 Th. wasserfreiem Alkohol, so dass nur wenig Aether dabei verdunstet, filtrirt in einen wohl getrockneten Stöpselcylinder durch vorher getrocknete Trichter und Filter und fügt nun etwa ein gleiches Volum wasserfreien Aethers zu. Die Flüssigkeit trübt sich schwach, nach einiger Zeit sammelt sich das Trübende in Form von Flocken, die man durch rasche Filtration in einen zweiten Stöpselcylinder beseitigt. Nach und nach beginnt nun die Bildung schöner langer federartiger, von einzelnen Punkten ausgehender Nadeln der reinen Verbindung. Dieselbe wird rasch abfiltrirt, mit reinem Aether mehrmals gewaschen, rasch ausgepresst und über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet. Ihre Analyse ergab folgende Zahlen: 46,2 Proc. Kohlenstoff, 6,2 Proc. Wasserstoff und 21,9 Proc. Natron. Die Formel:  $\text{NaO}, \text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^5$  verlangt: 47,4 Proc. Kohlenstoff, 5,9 Proc. Wasserstoff und 20,4 Proc. Natron. Erwägt man nun, dass durch den Einfluss der Feuchtigkeit der Luft während des Auspressens, während des Wägens u. s. w. eine geringe Zersetzung unter Bildung von essigsaurem Natron nothwendig statt haben musste, so unterliegt es darnach schon keinem Zweifel mehr, dass der Verbindung die erwähnte Zusammensetzung wirklich zukommt. Vollkommen wird dies aber durch die Zusammensetzung der mit Jodäthyl und Jodmethyl sich bildenden Umsetzungsproducte, bestätigt.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther treten also 2 Mgt. des letzteren in Wechselwirkung, es trennt sich davon 1 Mgt. Alkohol, welcher zur Bildung von Aether-Natron, das durch den Aether gewegewaschen wird, Veranlassung giebt und in den zusammenbleibenden Rest tritt für ein Mgt. Wasserstoff 1 Mgt. Natrium ein.





Daraus folgt somit, dass die Ersetzung jenes Wassers in den essigsäuren Salzen durch Basen allerdings möglich ist, dass dabei aber Verbindungen entstehen, die von zwei Mgt. Säure sich ableiten.

Die, von der nachträglich im Waschäther entstandenen Krystallisation der Natronverbindung, durch Filtration getrennte ätherische Lösung wurde nun durch Destillation im Wasserbade vom Aether und unverändert gebliebenen Essigäther befreit, der braune feste Rückstand, der offenbar noch viel von der Natronverbindung enthielt neben dem gebildeten Aether-Natron hierauf mit Wasser zersetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat bestand, ausser aus Wasser, aus viel Alkohol und wenig Aceton, welches letzteres durch häufige fractionirte Destillation vom Alkohol getrennt, durch seinen Geruch, Siedepunct und die Analyse erkannt wurde.

Der Alkohol tritt hier als Zersetzungsproduct des Aether-Natrons sowohl, als der anderen Natronverbindung auf, das Aceton kann allein der letzteren angehören. Die braune wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, enthält ausser freiem Natron kohlensaures und essigsäures Salz, nebenbei noch wenig eines durch Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether ausziehbaren Oels und wenig einer Natronverbindung, die auf Zusatz von überschüssiger Säure unter Trübung zersetzt wird. Letztere entsteht durch einen mittelst Aether ebenfalls ausziehbaren ölförmigen Körper.

Ehe ich die Umsetzungsproducte unserer neuen Natronverbindung beschreibe, ist es der Einfachheit und des Verständnisses halber nothwendig, einen Namen dafür zu schaffen. Es versteht sich, dass, da ich kein Anhänger der Radicallehre bin, ich die von jener gebrauchten Namen nur soweit annehmen kann und um Verwirrung zu vermeiden, annehmen darf, als sie frei von Radicalbegriffen gedacht werden können. Ich glaube am besten zu verfahren, wenn ich in der systematisch-wissenschaft-

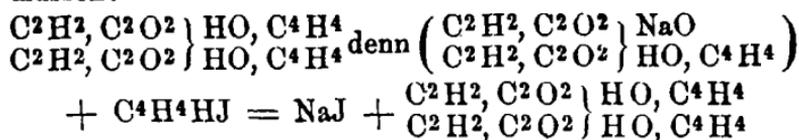
lichen Sprache das Kohlenoxyd ( $C^2O^2$ ) Carbon nenne, die Kohlensäure: Carboxysäure, die Ameisensäure: Carbonsäure, die Essigsäure: Methylen-carbonsäure, die Propionsäure: Aethylencarbonsäure etc., den Methylalkohol: Methylenalkohol etc. Darnach bezeichne ich unsere Natronverbindung:

$C^2H^2, C^2O^2 \} NaO$   
 $C^2H^2, C^2O^2 \} HO, C^4H^4$  als Dimethylen-carbonäthyl-  
 lenäthernatron.

*I. Einwirkung von Jodwasserstoff-Aethylen (Jodäthyl) und Jodwasserstoff-Methylen (Jodmethyl) auf Dimethylen-carbonäthernatron.*

Zu diesen Versuchen, sowie zu allen folgenden, wurde die ursprüngliche durch blosses Waschen mit Aether gereinigte und dann über Schwefelsäure getrocknete Natronverbindung verwandt. 1 Mgt. derselben (10 Th.) mit etwas mehr als 1 Mgt. von Jodäthyl (16 Th.) wurden in verschlossenen Röhren im Oelbade allmählig bis auf  $180^{\circ}$  erhitzt und damit circa 2 Tage fortgefahren. Die erst lockere Natronverbindung zergeht allmählig, es bildet sich viel Flüssigkeit, während das feste Salz pulverförmiger wird. Der Röhreninhalt wird nun mit Wasser geschüttelt, das feste Salz, Jodnatrium, löst sich auf, das ölige Product, welches den Farbstoff des angewandten Salzes, das überschüssig zugefügte Jodäthyl und die durch Umsetzung entstandene Verbindung enthält, wird nun durch Destillation aus dem Wasserbade vom Jodäthyl befreit und dann mit Wasser wiederholt destillirt. Der Farbstoff bleibt dabei als eine harzartige braune Masse in der Retorte, während die neue Verbindung fast farblos mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Sie wird mit Chlorcalcium entwässert und von Neuem destillirt. Ihr Siedepunct liegt bei  $195 - 196^{\circ}$  ( $198^{\circ}$  corr.) ihre Zusammensetzung wird durch die empirische Formel:  $C^8H^7O^3$  ausgedrückt, wonach sie also die Elemente von 1 Mgt. Essigäther minus 1 Mgt. Wasser enthält. Ihre rationelle Formel wird, ihrer

Bildung aus der Natronverbindung zu Folge, sein müssen:



Die farblose reine Verbindung besitzt einen dumpfen eigenthümlichen ätherischen Geruch und ein spec. Gew. von 0,998 bei 12<sup>o</sup>. Sie ist etwas in Wasser löslich, in kaltem mehr, als in warmem, sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben und kann mit alkalihaltigem Wasser ohne Zersetzung gekocht werden. Ich nenne diese Verbindung: Dimethylen-carbonäthylenäther.

Wendet man anstatt des Jodwasserstoff-Aethylens, das Jodwasserstoff-Methylen an und verfährt sonst gleich, so erhält man eine ganz ähnliche Verbindung, die bei 183<sup>o</sup> (186,<sup>08</sup> corr.) siedet, farblos und leichter als Wasser ist, einen etwas mehr ätherischen Geruch als die vorhergehende besitzt, in ihren sonstigen Eigenschaften aber mit jener übereinstimmt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel: C<sup>14</sup>H<sup>12</sup>O<sup>6</sup> ausgedrückt. Da ihre Bildung aus der Natronverbindung der Bildung der vorigen analog verläuft, so ist sie als Dimethylen-carbon-methylenäther zu bezeichnen und ihre rationelle Formel:  $\begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^2, \text{C}^2\text{O}^2 \} \text{HO}, \text{C}^2\text{H}^2 \\ \text{C}^2\text{H}^2, \text{C}^2\text{O}^2 \} \text{HO}, \text{C}^4\text{H}^4 \end{array}$  zu schreiben.

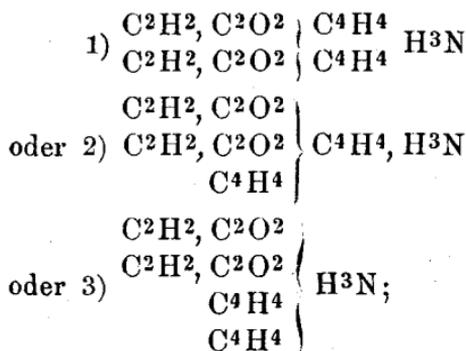
Bei der Bildung dieser beiden Verbindungen aus der Natronverbindung tritt ausser sehr geringen Mengen von Essigsäureäthyl — resp. Methyläther und Jodnatrium kein anderes Product auf. Dies, so wie ihre Zusammensetzung, beweist indirect die Richtigkeit der für die Natronverbindung aufgestellten Formel.

## II. Einwirkung des Ammoniaks auf Dimethylen-carbonäthylenäther.

Uebergiesst man Dimethylen-carbonäthylenäther in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit dem 6fachen Volum mässig concentrirten Ammoniaks und

schüttelt häufig durch, so geht dasselbe allmählig (nach Verlauf von einigen Tagen) zur Hälfte in Lösung, während die andere Hälfte sich in eine schön krystallisirte, in Wasser unlösliche Verbindung verwandelt. 5 Grm. des Aethers gaben  $2\frac{1}{2}$  Grm. in Wasser unlösliche Krystalle. In dem überschüssigen wässerigen Ammoniak ist ausser Alkohol nur eine Substanz gelöst, welche nach dem allmählichen Verdunsten über Schwefelsäure als prachtvoll langstrahlig krystallisirende weisse Masse zurückbleibt. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich.

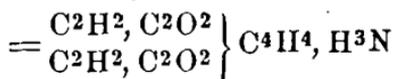
1. Die in Wasser unlöslichen Krystalle besitzen einen süsslich angenehm an Pfeffermünzöl erinnernden Geruch. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schmelzen bei  $59^{\circ},5$  zu einem farblosen Oel, das bei etwa  $53^{\circ}$  (manchmal aber auch bei niedriger Temperatur erst) erstarrt. Sie sind klinorhombische Tafeln, enthalten Stickstoff und besitzen die Zusammensetzung:  $C^{16}H^{15}NO^4$ . Sie können dreierlei sein:



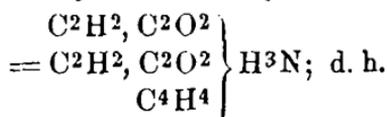
d. h. entweder: 1) Dimethylencarbonäthylammoniak; oder 2) Aethylendimethylencarbonäthylammoniak; oder 3) Diäthylendimethylencarbonammoniak, oder im gewöhnlichen Sprachgebrauch ausgedrückt: entweder das Diäthylamid einer Diacetsäure, oder das Aethylamid einer Aethyldiacetsäure oder das Amid einer Diäthyldiacetsäure. Welche von den 3 möglichen rationellen Formeln und Auffassungsweisen die richtige ist, das müssen weitere Versuche entscheiden.

2. Die in Wasser lösliche krystallinische Verbindung ist in reinem Zustande geruchlos, manchmal zeigt sie einen eigenthümlichen an gebrannte Cichorien erinnernden Geruch, der wahrscheinlich einem in geringer Menge, vielleicht durch die Einwirkung von Sauerstoff, aus ihr entstehenden braunen Körper zuzuschreiben ist. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus unverändert, sie schmilzt bei 90° und sublimirt langsam schon bei 100° in langen verfilzten Nadeln. Die Analyse führt zur Formel: C<sup>12</sup>H<sup>11</sup>NO<sup>4</sup>; sie kann demnach angesehen werden:

1) als Dimethylencarbonäthylenammoniak



2) als Aethylendimethylencarbonammoniak

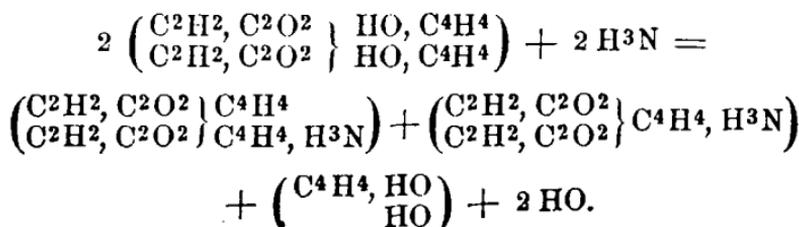


1) als das Aethylamid einer Diacetsäure oder

2) als das Amid einer Aethylacetsäure.

Welche von beiden Auffassungsweisen die richtige ist, auch darüber können erst weitere Untersuchungen entscheiden.

Die beiden vorhergehenden Verbindungen bilden sich je zu 1 Mgt. neben 1 Mgt. Alkohol und 2 Mgt. Wasser bei der Wechselwirkung von 2 Mgt. Dimethylencarbonäthylenäther und 2 Mgt. Ammoniak nach folgendem Schema:

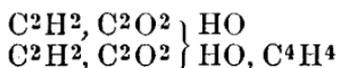


### III. Verhalten des Dimethylencarbonäthernatrons in der Wärme im Kohlensäurestrom.

In einem gewogenen Rohr mit ausgezogener, abwärts gerichteter Spitze, das sich in einem Luftbade befand, wurde über 8,45 Grm. der Natronverbindung unter allmählicher Erhitzung von 100° — 200° trocknes Kohlensäuregas geleitet. Es destillirten circa 2,01 Grm. einer fast ganz farblosen Flüssigkeit ab. Die im Rohr zurückgebliebene Salzmasse hatte dabei einen Verlust von 2,13 Grm. erlitten, es hatte also einfache Abdestillation statt gefunden.

#### 1) Das Destillat.

Das ölförmige Product wurde der Rectification unterworfen, bei 70 — 80° ging nur ein geringer Theil vom Geruche des Essigäthers über, das Thermometer stieg rasch auf 170°, zwischen 175° — 177° (180°,8 corr.) destillirte der Rest bis auf wenige Tropfen farblos. Die Verbindung ist ein farbloses, im concentrirten Zustande dumpf obstartig riechendes, im verdünnten den Geruch der Erdbeeren besitzendes Oel, das auf blaues Lackmus fast ohne Wirkung ist und davon unverändert abdunstet, das in Wasser untersinkt, indem sich ein Theil davon auflöst und ersterem stark saure Reaction verleiht. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung:  $C^{12}N^{10}O^6$  und es kommt ihr, da sie den obigen Eigenschaften nach sich wie eine Aetherart und nicht wie eine Säure verhält, die rationelle Formel:



d. h. sie ist Dimethylencarbonsäureäthylenäther, der Aether einer Diacetsäure.

Bei der Auflösung derselben in Wasser scheint sich ein Theil in die Dimethylencarbonsäure und Alkohol zu zersetzen, wenigstens deutet darauf hin einmal die saure Reaction des Wassers, dann aber die charakteristische Reaction, welches diese Lösung mit neutralem Eisenchlorid giebt und wodurch sie zugleich sich von einer Essigsäure-

lösung unterschieden zeigt. Es entsteht damit nämlich eine prächtig dunkelviolette Färbung. Dieselbe Reaction tritt selbst dann noch auf, wenn das saure Wasser mit Natron im Ueberschuss gekocht und dann mit Salzsäure wieder neutralisirt worden ist, was auf eine grosse Beständigkeit der Salze schliessen lässt. Versuche in dieser Richtung werden erst eine nähere Kenntniss derselben bringen können.

## 2) Der Rückstand.

Der bräunlich aussehende Rückstand im Rohr löst sich vollkommen in Wasser, er enthält kohlen-saures Natron, den vom angewandten Salz herrührenden Farbstoff und das Natronsalz einer neuen Säure. Durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Aether kann man einen Theil des Farbstoffs entfernen. Versetzt man nun die Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss, so scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, die durch Schütteln mit Aether von demselben gelöst wird und nach dem Abdampfen desselben in noch braun gefärbten schönen nadel-förmigen Krystallen, die ausserordentlich leicht in Aether löslich sind, zurückbleibt. Diese Säure habe ich ihrer Zusammensetzung nach noch nicht untersucht; weiss von ihr aber, dass sie leicht schmelzbar ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur in farblosen Nadeln sublimirt, aber erst über 190° siedet.

## IV. *Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Dimethylencarbonäthernatron.*

Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas über die in einer, mit abwärts-gebogener Spitze versehenen, Röhre befindliche Natronverbindung, so erwärmt sich dieselbe unter vollständiger Absorption des Gases und es entsteht eine Flüssigkeit, welche durch gelinde Wärme im Salzsäurestrom vom gebildeten Kochsalz abdestillirt wurde. Dieselbe hat Chlorwasserstoff absorbirt und raucht wohl deshalb an der Luft, vielleicht auch weil sie geringe Mengen

Chloracetyl enthält. Sie fängt, der Destillation unterworfen, unter Ausgabe von viel Chlorwasserstoff früh an zu sieden, gegen 80<sup>0</sup> bleibt das Thermometer etwas constant, dann steigt es wieder rascher bis gegen 170<sup>0</sup>. Bei 200<sup>0</sup> ist alles bis auf eine braune Masse überdestillirt. Durch Waschen des Gesamtdestillats mit Wasser wurde die Salzsäure entfernt, dasselbe hierauf mit Chlorcalcium entwässert und wiederholten Fractionen unterworfen. Dabei zeigte sich, dass es aus drei Producten, den nämlichen, die bei der Erhitzung des Dimethylen-carbonäthernatrons im Kohlensäurestrom aufgetreten sind, nämlich aus Essigäther (der hier in reichlicherer Menge auftritt), aus Dimethylen-carbonsäureäther und, soviel sich ohne Analyse Bestimmtes aus dem ganz gleichen Verhalten schliessen lässt, aus der festen, flüchtigen über 190<sup>0</sup> destillirenden Säure. Die beiden ersten Producte wurden nicht bloss an ihren Siedepuncten und ihren anderen Eigenschaften, sondern auch durch die Analyse als solche erkannt.

Der im Rohr bleibende Rückstand ist etwas grau gefärbtes, sonst reines Chlornatrium, so dass, wie quantitative Versuche gezeigt haben, diese Behandlungsweise der Natronverbindung zur Bestimmung ihres Natriumgehalts benutzt werden kann.

Auf analoge Weise, wie der Essigäther, soll nun auch der Ameisensäureäther behandelt werden.

Schliesslich kann ich nicht umhin, der Hülfe dankend zu erwähnen, die Herr Stud. Alsberg mir bei diesen Versuchen geleistet hat.

