(die Herren Fröhde und Sorauer behaupten trotzdem, ohne sich nur auf einen einzigen Versuch zu stützen, Hydrocarotin sei wasserhaltiges Cholesterin). Beim Erwärmen auch über 100⁰ wird es gelb, schmilzt bei 126⁰,5 und erstarrt erkaltend zu einer amorphen, harzig spröden Masse, die sich in Benzin und Schwefelkohlenstoff kaum mehr löst und auf keine Weise wieder krystallisirt erhalten werden kann. In noch höherer Temperatur färbt es sich roth und verkohlt endlich vollständig. Von concentrirter Schwefelsäure wird es lebhaft hochroth gefärbt und schon in der Kälte langsam aber vollständig mit rother Farbe gelöst. Wasser fällt aus der Lösung unkrySTALLISIRBARE Flocken.

So lange die Herren Fröhde und Sorauer meine Angaben über das Carotin und Hydrocarotin nicht auf Grund sorgfältiger Experimental-Untersuchungen anzuzweifeln und bessere Gründe als die bis jetzt aufgestellten für ihre Behauptung anzuführen vermögen, wird man, denke ich, diesen beiden Körpern ihr Recht, in der Reihe der organischen Verbindungen als selbstständige Individuen zu figuriren, nicht streitig machen können.

Chur, den 5. September 1866.

Bemerkungen zu Frankland's und Duppa's „synthet. Untersuchungen über Aether“;

von

A. Geuther.

Die neuerlichst in den Roy. Soc. Proc. 15, 37 *) erschienene Abhandlung von Frankland und Duppa, speciell über die „Synthese von Aetherarten und Essigäther“, veranlasst mich zu einigen Bemerkungen.

Zunächst muss ich erwähnen, dass diese Abhandlung

*) Zeitschr. für Chemie, N. F. 2, 270.

schon im Juli vorigen Jahres abgefasst und im November vorigen Jahres vor der R. S. gelesen worden ist. Den Herren Frankland und Duppa war also bei der Abfassung meine ausführliche Mittheilung vom 15. September vorigen Jahres in der Jen. Zeitschr. f. Medic. u. Naturwissensch. 2, 387 *) über denselben Gegenstand noch nicht bekannt, sie kannten nur meine frühere kürzere Mittheilung aus dem Jahre 1863 in den Gött. Nachr. Daraus erklärt es sich, dass sie das, was ich dort gegen ihre im Augustheft der Ann. Ch. Pharm. **) des vorigen Jahres enthaltene Anschauungsweise angeführt habe, nicht berücksichtigt haben. Es betraf das ihre Meinung, wirkliche Buttersäure und vielleicht auch Capronsäure erhalten zu haben, anderntheils die Constitution der ätherartigen Flüssigkeiten, welche sie aus ihren Hauptproducten durch die Einwirkung von Barytwasser erhalten hatten. In Betreff dieser letzteren habe ich vorausgesagt, dass sie sich als Methyl- und Aethylaceton ergeben werden, wie das nun wirklich der Fall ist; in Betreff der ersteren habe ich die Meinung ausgesprochen, die vermeintliche Buttersäure sei nicht die wirkliche, sondern Aethyl-Essigsäure, die vermeintliche Capronsäure aber Diäthyl-Essigsäure, von mir Aethylen-Methylencarbonsäure und Diäthylen-Methylencarbonsäure genannt. Was die letztere Säure anlangt, so waren schon in jenen ersten Notizen genügend Thatsachen mitgetheilt, welche die Nichtidentität der Diäthyl-Essigsäure und der Capronsäure zeigten: ein um 11^0 verschiedener Siedepunct der Aether, eine Verschiedenheit in der Löslichkeit und Krystallisation der Silbersalze. Frankland und Duppa haben in ihrer neuen Publication nun auch die Identität beider fallen lassen. Indess, was die erstere Säure, die Aethyl-Essigsäure anlangt, so sagen diese Chemiker, dass es ihnen nicht möglich gewesen sei,

*) Zeitschr. für Chemie, N. F. 2, 5.

**) Ebendas. 1, 395.

irgend einen Unterschied zwischen der Aethacetsäure (Aethyl-Essigsäure) und der Buttersäure zu entdecken. Sie stützen diesen Ausspruch: 1) auf den Geruch, das spec. Gewicht, den Siedepunct und die Dampfdichte des Aethers dieser Säure; 2) auf Geruch und Siedepunct der Säure selbst und 3) auf das Silbersalz und dessen schwachen Geruch nach ranziger Butter.

Was zunächst den Geruch anlangt, so ist dessen Uebereinstimmung bei Verbindungen, deren Identität auf andere Weise schon constatirt ist, ein nothwendiges Erforderniss, für sich allein kann er indessen ein Beweismittel nicht abgeben. Sehen wir also zunächst, wie es mit der Gleichheit der übrigen Eigenschaften steht.

Aethylessigsäure-Aether siedet nach Frankland und Duppa bei 119° ; der Buttersäure-Aether siedet nach Pierre, (*Liebig und Kopp Jahresber. f. 1847 u. 48*, 62) bei 119° , nach Kopp (ebendas. 67) dagegen bei $114^{\circ},8$. Frankland und Duppa acceptiren den Siedepunct von Pierre, ohne auch nur die abweichende Beobachtung von Kopp zu erwähnen, welche in dem nämlichen Jahresberichte einige Seiten hinter den von Pierre mitgetheilten Resultaten aufgeführt ist. Welcher von beiden Siedepuncten ist aber wohl der richtigere? Ohne Zweifel der von Kopp, weil dieser Forscher die Bestimmung desselben im Dampfe, Pierre dagegen in der Flüssigkeit selbst vorgenommen hat. (Vergl. ebendas. 60 u. 66.) (Ich setze dabei voraus, dass Frankland und Duppa corrigirte Siedepuncte angeben und zur Vergleichung gebrauchen. Freilich werde ich an dieser Meinung durch andere Siedepunctangaben von Frankland und Duppa, die nicht corrigirt sein können, wieder irre.) Darnach hat also der Aethylessigsäure-Aether nicht den gleichen, sondern einen um etwa 4° höheren Siedepunct, als der Buttersäure-Aether.

Das spec. Gew. des Aethylessigsäure-Aethers ist nach Frankland und Duppa 0,8942 bei 0° ; das des Buttersäure-Aethers nach Pierre 0,9019 bei 0° , nach Kopp

0,90412 bei 0°. Die beiden letzten Bestimmungen weichen mithin von der von Frankland und Duppa gefundenen Zahl um 0,0077 resp. 0,0099 ab, Differenzen, welche von dieser Grösse wohl bei metameren, nicht aber bei identischen Verbindungen vorkommen können.

Der Siedepunct der Aethyl-Essigsäure ist nach Frankland und Duppa genau bei 161°; der Siedepunct der Buttersäure aber nach einer älteren Angabe von Pelouze und Gelis bei 164°, nach einer neueren von Kopp dagegen bei 157°. Dass die letztere richtiger als die erstere ist, ich glaube, darüber kann unter Chemikern kein Zweifel sein. Die Differenz von 4°, um welche also die Aethyl-Essigsäure höher siedet, als die Buttersäure, ist eine solche, welche gleichfalls nur bei metameren, nicht aber identischen Verbindungen vorkommen kann. Es ist aber das dieselbe Differenz, wie sie die Aether der beiden gezeigt haben.

Endlich geben vom äthyl-essigsauren Silberoxyd Frankland und Duppa an, dass es in schönen verästelten nadelförmigen Krystallen, die zu grossen kugligen Massen zusammengehäuft sind, erhalten wird, so wie, dass die Lösung sowohl als die Krystalle einen schwachen Geruch nach ranziger Butter besitzen. Vom buttersauren Silberoxyd geben Pelouze und Gelis an, dass es weisse glänzende, dem essigsauren Silberoxyd ähnliche Schuppen darstelle und Lerch, dass es beim freiwilligen Verdunsten in Dendriten anschiesse. Auch hier scheint also Identität keineswegs vorzuliegen.

Aber selbst, wenn Siedepunct und spec. Gew. der entsprechenden äthylelessigsauren Verbindungen mit den der Buttersäureverbindungen völlig übereinstimmte, so würde doch damit bekanntermassen die Identität beider noch keineswegs bewiesen sein, es würde vielmehr nur eine Thatsache mehr vorliegen, wie sie bei metameren Verbindungen längst beobachtet ist, dass nämlich deren Siedepunct und spec. Gew. genau dasselbe sein kann. Da die Dampfdichte bei allen metameren Verbindungen

die nämliche ist, so versteht es sich, dass auch sie nicht zum Identitätsbeweis benutzt werden kann. Das Ungenügende dieses Beweises haben Frankland und Duppa offenbar erkannt, denn sie halten es für nöthig auf ihre „weiter unten dargethanen Gründe, warum sie die Verbindungen für identisch halten,“ hinzuweisen. Diese Gründe sind aber reine Speculationen, keine Thatsachen, also wiederum völlig beweislos.

So bleibt denn schliesslich kein anderes Resultat, als dass Frankland und Duppa die Identität der Aethyl-Essigsäure und Buttersäure nichts weniger als bewiesen haben, dass vielmehr im Gegentheil aus ihren Beobachtungen die Verschiedenheit beider gefolgert werden muss.

Ganz gleich dem Vorigen verhält es sich mit der Meinung Frankland's und Duppa's, die von ihnen erhaltene Amyl-Essigsäure sei identisch mit der Oenanthylsäure. Sie haben von ihrer Säure bloss Entstehungsweise und Analyse des Silbersalzes mitgetheilt. Ihre Angabe, das Baryumsalz sei „eine seifenartige Substanz“, widerspricht geradezu ihrer Annahme, denn önanthylsaurer Baryt krystallisirt leicht „in weissen, perlglänzenden Schuppen“. Auch hier sind es die „weiter unten“ angeführten Gründe speculativer Art, auf die sie verweisen, anstatt mit Thatsachen zu beweisen. In der That, Frankland und Duppa muthen den Chemikern ein gutes Stück Vertrauen auf die Richtigkeit ihrer Speculation zu, von dem sie selbst so viel besitzen, dass sie sogar über vorhandene thatsächliche Widersprüche hinwegsehen.

Es ist nicht meine Absicht, mich mit diesen Speculationen weiter zu beschäftigen, es werden darüber endgültig, und ich hoffe bald, Thatsachen entscheiden, ich habe hier nur noch Einiges in der Betrachtungsweise Frankland's und Duppa's hervorzuheben, welches mit den Thatsachen im Widerspruch ist, oder doch nicht aus ihnen ohne Weiteres gefolgert werden kann. Frank-

land und Duppa haben ausser der von mir dargestellten und

1. äthylen-di-methylencarbonsaures Aethylen (Aethyldiacetsäure-Aether), von ihnen äthacetonkohlensaures Aethyl genannten Verbindungen noch erhalten:

2. Diäthacetonkohlensaures Aethyl. Fr. und D. Diäthylen-di-methylencarbonsaures Aethylen. G. (Diäthyl-diacetsäure-Aether.)

3. Aethacetsaures Aethyl. Fr. und D. (Buttersäure-Aether). Aethylenmethylencarbonsaures-Aethylen. G.

4. Diäthacetsaures Aethyl. Fr. und D. Diäthylen-methylencarbonsaures Aethylen. G.

Um die Entstehung dieser Verbindungen zu erklären, denken sich Fr. und D., dass bei der Einwirkung des Natriums auf den Essigsäure-Aether vier verschiedene Processe vor sich gehen, in denen allen eine Substitution von Wasserstoff durch Natrium, und so die Entstehung folgender Natriumverbindungen stattfinden soll:

1. Natriumacetonkohlensaures Aethyl. Fr. und D. (Natrium-di-essigsäure-Aether.)

2. Dinatriumacetonkohlensaures Aethyl. Fr. und D. (Dinatrium-di-essigsäure-Aether.)

3. Natriumessigsäures Aethyl. Fr. und D.

4. Dinatriumessigsäures Aethyl. Fr. und D.

Bei 1. und 2. wirken 2 Mgt. Essigäther, die Hälfte des Aethyls tritt als Alkohol aus; bei 3. und 4. wirkt nur 1 Mgt., es findet einfache Substitution statt. Aus diesen vier Natriumverbindungen entstehen, durch Einwirkung von Jodäthyl, einfach die Aethylverbindungen. Die Grundlage für diese Anschauungsweise Frankland's und Duppa's bilden also die 4 Natriumverbindungen, von ihrer Existenz wird offenbar die Richtigkeit der ersteren abhängig sein.

Nun habe ich aber gezeigt und ich glaube, so exact wie möglich, dass bei der Einwirkung von Natrium auf

Essigäther, abgesehen von etwas färbender Materie und etwas von unvermeidlicher Feuchtigkeit herstammenden essigsaurem Natron, ausser Alkoholnatron nur die eine Verbindung, das äthylen-di-methylencarbonsaure Natron (natriumacetonkohlensaures Aethyl. Fr. und D.) entsteht, ferner, dass diese Verbindung ein wirkliches Natronsalz ist, aus dem sich auf gewöhnliche Weise die freie Säure und aus ihr das Baryt- und Kupfersalz darstellen lassen. Dem gegenüber haben Frankland und Duppa nicht einmal den Versuch gemacht, auch nur eine einzige der vier von ihnen vorausgesetzten Natriumverbindungen darzustellen, obwohl gerade die Isolirung derselben ein nothwendiges Erforderniss für den Beweis ihrer Existenz in dem unmittelbaren Product der Einwirkung von Natrium auf den Essigäther sein musste. Dieser Versuch freilich würde Frankland und Duppa gezeigt haben, dass darin ausser der einen von mir isolirten keine der übrigen vorhanden ist. Aber es braucht dieser Natriumverbindungen zur Entstehung der übrigen drei Aether gar nicht, da sie aus dem äthylen-di-methylencarbonsauren Aethylen ganz leicht unter dem Einfluss des Alkoholnatrons, das Frankland und Duppa vor der Umsetzung mit Jodäthyl nicht entfernt haben, gebildet werden können und zwar, wie ich schon zum Theil früher gezeigt habe, auf folgende Weise:

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das aus dem Essigsäure-Aethyläther und Natrium hervorgegangene Product haben Frankland und Duppa ausser dem di-methaceton-kohlensauren Aethyl (dimethylen-carbonsaures Aethylen; di-methyl-di-acetsaures Aethyl) noch eine, von ihnen nur einmal ziemlich rein erhaltene und methaceton-kohlensaures Aethyl genannte Verbindung erhalten, die sie für identisch erklären mit dem von mir dargestellten äthylen-di-

methylen-carbonsauren Methylen. Da sie weder Siedepunct noch spec. Gew. dieser Verbindung bestimmt haben, noch sonst ein charakteristisches Merkmal angeben, so lässt sich nur aus der Zersetzung, welche dieselbe durch Basen erfährt, ein Schluss auf ihre Constitution machen. Sie zerfällt dabei nämlich in Kohlensäure, Alkohol und Methylaceton. Nun existiren aber von der Zusammensetzung der fraglichen Verbindung zwei Körper, der von mir dargestellte Methyläther der Aethyldiacetsäure also und der von Brandes (*Jen. Zeitschr. f. Medic. u. Natur.* 3, 33) erhaltene Aethyläther der Methylacetsäure, zwei ihren Eigenschaften nach verschiedene, also nur metamere Körper. Die von Frankland und Duppa angegebene Zersetzung durch Basen wird aber, der Analogie nach, nur die von Brandes, nicht die von mir erhaltene Verbindung erfahren können, letztere vielmehr dabei in Kohlensäure, Methylalkohol und Aethylaceton zerfallen müssen.

Was schliesslich die eben erwähnte von Frankland und Duppa gefundene Zersetzung des Aethers der Aethylen-di-methylen-carbonsäure beim Kochen mit Kalilauge in Kohlensäure, Alkohol und Aethylaceton und den „Widerspruch“ anlangt, in dem diese Thatsache mit meinen Angaben (*Gött. Nachr.* 1863, 290) steht, so bedarf es meinerseits, um die Sache ins rechte Licht zu setzen, nur der wörtlichen Anführung dessen, was ich gesagt habe, dass nämlich die Verbindung „mit alkalihaltigem Wasser“ ohne Zersetzung gekocht werden kann. Dass zwischen „alkalihaltigem Wasser“ und „Kalilauge“ ein bedeutender Unterschied ist, werden Frankland und Duppa so gut, wie alle Chemiker wissen