c) Die NO^3 , die beim Schmelzen des Cr^2O^3 mit $\text{KO} \times \text{NO}^5$ leicht entsteht, störte mich anfangs sehr; sie oxydirt das FeO und dessen ungeachtet reducirt sie in saurer Lösung sogleich die CrO^3 . Endlich gelang es mir, dieselbe durch Kochen der alkalischen Lösung mit Salniak bis zur neutralen Reaction zu entfernen. Es bildet sich dann $\text{N H}^4 \text{O} + \text{NO}^3$, das sich in neutralen Flüssigkeiten bei 50°C. schon in N und HO zerlegt.

d) Mangansäure wird ebenfalls durch Kochen der alkalischen Lösung mit Salniak zerstört. Es scheidet sich Mn O^2 ab, das man abfiltrirt.

e) FeO^3 , wenn sie sich bilden sollte, wird schon beim Uebergießen mit heißem Wasser zersetzt.

Die Methode wurde an saurem chromsaurem Kali, neutralem chromsaurem Kali, chromsaurem Baryt, chromsaurem Quecksilberoxydul, chromsaurem Chromchlorid, Chromoxyd, Chromalaun geprüft und hierbei sehr gute Resultate erhalten. Ferner wurde ein Chromeisenstein, der 36,2 — 36,4 pC. Chromoxyd gab und Chromocker von Halle der 1,9 — 2,1 pC. Chromoxyd gab, auf gleiche Weise analysirt.

Untersuchungen über die Amylreihe;

von *Heinrich Medlock.*

(Gelesen vor der Chemical Society in London.)

Seit die Untersuchungen von Dumas*) und Cahours**) die chemische Natur des Kartoffelfuselöls und seine Beziehung zu verschiedenen andern Körpern festgestellt haben, ist dieser Körper von vielen Chemikern studirt worden. Balard***),

*) Annalen der Chemie Bd. XIII, S. 80.

**) Ebendasselbst Bd. XXX, S. 288. Bd. XXXVII, S. 164.

***) Ebendasselbst Bd. LII, S. 311.

Kurtzsch*), H. Kopp**), Kolbe ***) und Rieckher†), sowie mehrere Andere, sind nach einander mit der Untersuchung des Amylalkohols beschäftigt gewesen; ihren Versuchen verdanken wir die Kenntniß einer beträchtlichen Anzahl seiner Verbindungen. Nichtsdestoweniger bietet die Amylreihe noch keineswegs die Vollständigkeit, welche die Methylreihe und besonders die Aethylreihe erreicht hat und es war in der Absicht, verschiedene der noch vorhandenen Lücken auszufüllen, daß Professor Hofmann mich aufforderte, einige Abkömmlinge des Amylalkohols in seinem Laboratorium zu untersuchen.

Die ursprüngliche Quelle, welche Dumas und Cahours den Stoff ihrer Untersuchungen lieferte, war die alkoholische Gährung der Kartoffeln und daher der Name Kartoffelfuselöl. Die späteren Untersuchungen über den Amylalkohol scheinen sämmtlich mit einem ähnlichen Producte angestellt worden zu seyn, mit Ausnahme von Balard's Versuchen, aus dessen Abhandlung erhellt, daß der fragliche Stoff gleichfalls in den geringen Weinbrantweinsorten enthalten ist; in der That wird, nachdem die alkoholischen Producte bereits übergegangen sind, die Destillation der Weintrebern noch einige Zeit fortgesetzt, so geht ein Oel über, welches nach Balard's Versuchen seiner Hauptmasse nach aus Oenanthsäureäther und Amylalkohol besteht.

Die Substanz, mit welcher ich meine Präparate darstellte, stammte aus der großen Destillerie des Herrn Bowerbank in London, woselbst sie sich in großer Menge aus den letzten Portionen ausscheidet, welche bei der Destillation des gewöhnlichen Kornbrantweins übergehen. Ich erwähne dieser That-

*) Erdmanns Journal Bd. XXXI, S. 1.

**) Diese Annalen Bd. LV, S. 166.

***) Ebendasselbst Bd. LXV, S. 288.

†) Jahrbuch der Pharmacie Bd. XIV, S. 1.

sache, weil frühere Untersuchungen von aus ähnlichen Quellen erzeugtem Fuselöl (Getreidefuselöl) die Gegenwart von Amylalkohol nicht zu erkennen gegeben hatten. Weder Mulder*) noch Kolbe**) erwähnen in ihren Arbeiten über Getreidefuselöl die Gegenwart dieser Verbindung; es scheint überhaupt, daß die Versuche dieser beiden sich auf ein anderes, von dem meinigen ganz verschiedenes Product beziehen. Die neben Oenanthsäure und Oenanthsäure-Aether (Mulder) und neben Margarinsäure (Kolbe) vorhandene ölige Flüssigkeit, welche unter dem Namen Kornöl beschrieben ist, hat in ihrer Zusammensetzung (Mulder) nichts mit dem eigentlichen Fuselöl gemein; wahrscheinlich haben Mulder sowohl als Kolbe ihre Versuche mit dem allerletzten Product angestellt, welches erst gesammelt wurde, nachdem aller Amylalkohol übergegangen war.

Aus den Versuchen, welche ich der Gesellschaft vorzulegen im Begriff bin, geht hervor, daß in der Brantweindestillation aus Gerste ein Oel erhalten wird, welches vollkommen identisch mit dem Kartoffelfuselöl ist. Dieses Oel, wie es aus der Fabrik bezogen wurde, enthielt noch Alkohol und Wasser, aber keine anderen Beimischungen. Bei der Rectification begann es bei 85° C. zu sieden; nachdem etwa ein Drittheil übergegangen, war der Siedepunkt auf 132 (Siedepunkt des reinen Amylalkohols) gestiegen, bei welcher Temperatur die übrigen zwei Drittheile destillirten. Das in Rede stehende Fuselöl kann keine Körper von höherem Siedepunkte enthalten und es blieb daher nur noch übrig, die Zusammensetzung des Destillates zu untersuchen, welches unter 132° übergegangen war.

Die Chemiker sind in den letzten Jahren mit einer Reihe von Fällen bekannt geworden, in welchen die Bildung von Metacetonsäure und Buttersäure in Folge von Gährungsprocessen

*) Diese Annalen Bd. XXIV, S. 248.

**) Ebendasselbst Bd. XLI, S. 35.

beobachtet wurde, die viel mit der Essiggährung gemein haben, obwohl diese Processe in ihren verschiedenen Stadien noch bei weitem nicht mit der Genauigkeit erforscht sind, als der Uebergang des Weingeistes in Essigsäure. Der bemerkenswerthe Parallelismus, welchen Ameisensäure, Essigsäure, Metaceton- säure, Buttersäure und Valeriansäure nach allen Richtungen hin zu erkennen gegeben haben, machen es nicht unwahrscheinlich, dafs der Ergänzung aller dieser Säuren, so oft sie wenigstens in Folge von Gährungsprocessen entstehen, die Bildung eines correspondirenden Alkohols vorausgeht, wie wir dieß bei der Ameisensäure, der Essigsäure und Valeriansäure beobachten. Es schien durchaus nicht unmöglich, dafs das Getreidefuselöl neben Weingeist und Amylalkohol noch einen andern Alkohol, vielleicht den der Metacetonsäure oder Buttersäure enthalte. Um diese Frage, auf welche Dr. Hofmann meine Aufmerksamkeit vorzugsweise gelenkt hatte, zu entscheiden, rectificirte ich die ersten Destillate mit besonderer Sorgfalt, nachdem ich das Wasser mittelst Chlorcalcium entfernt hatte. Das Oel wurde so zu fünf Graden fractionirt und der im Anfange übergehende Alkohol, sowie das zuletzt destillirende Fuselöl bei jeder neuen Destillation weggelassen. Auf diese Weise gelang es, das ganze Destillat in *Alkohol* und *Fuselöl* zu zerlegen; das von mir untersuchte rohe Fuselöl besteht also nur aus Weingeist, Wasser und Amylalkohol.

Einwirkung des Phosgengases auf Amyloxyhydrat.

Kohlensaures Amyloxyd.

Das chlorkohlensaure Aethyloxyd, welches von Dumas *) durch die Einwirkung von Chlorkohlensäure (Phosgengas) auf absoluten Alkohol erhalten wurde, sowie das Urethan (carbo-

*) Annales de Chim. et de Phys. T. LIV. p. 225.

minsaures Aethyloxyd), welches aus der Behandlung des neuen Aethers mit Ammoniak hervorgeht, sind in der Amylreihe bis jetzt unvertreten. Die Darstellung dieser Amylverbindungen nahm meine Aufmerksamkeit zuerst in Anspruch.

Fuselöl absorbiert Phosgengas mit großer Begierde und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Ein Grm. bedurfte zu seiner Sättigung beiläufig ein Liter Gas, wobei indeß bemerkt werden muß, daß das Gas nicht absolut frei von atmosphärischer Luft war. Nach vollständiger Sättigung entwickelte sich eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure und die gelbe Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten, von welchen die untere eine kleine Quantität zufälligen Wassers enthält, welches mit Salzsäure gesättigt ist, während die neue Verbindung oben auf schwimmt. Zur Entfernung der aufgelösten Chlorwasserstoffsäure wurde sie mit dem gleichen Volum Wasser geschüttelt, welches nach der Abscheidung mit der Pipette entfernt ward. Auf diese Weise ward der größte Theil der Salzsäure, aber keineswegs die letzten Spuren entfernt. Ich liefs deshalb die ölige Flüssigkeit noch eine Zeitlang über Bleioxyd stehen und trocknete sie endlich mittelst Chlorcalcium. Als die Flüssigkeit nunmehr zur weiteren Reinigung und zur Bestimmung des Siedepunctes von Neuem destillirt wurde, ergab sich sogleich, daß sie nicht ohne Zersetzung erhitzt werden könnte; sie schwärzte sich unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure, während sich der Siedepunct rasch von 150 auf 224° erhob, wo er stationär wurde.

Um den Schlüssel zu dieser eigenthümlichen Zersetzung zu erhalten, ward das gegen das Ende der Operation übergegangene Destillat genauer untersucht. Dieses Product stellte nach nochmaliger Rectification eine klare, durchsichtige Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch, sehr verschieden von dem ursprünglichen Geruch, welchen das Fuselöl nach seiner Sättigung mit Phosgengas besaß. Sein specifisches Gewicht war

0,9144; sein constanter Siedepunct characterisirt es als chemisches Individuum.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 0,2480 Grm. Substanz gaben 0,5925 Grm. Kohlensäure und 0,2458 Grm. Wasser.
 II. 0,2158 Grm. Substanz gaben 0,5162 Grm. Kohlensäure und 0,2110 Grm. Wasser.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	65,15	65,23
Wasserstoff	11,01	10,87.

Der einfachste atomistische Ausdruck dieser Zahlen ist die Formel :

wie sich aus folgender Vergleichung der theoretischen Werthe dieser Formel mit dem Mittel der Versuchszahlen ergibt :

	Theorie		Mittel d. Vers.
11 Aeq. Kohlenstoff	66,00	65,34	65,19
11 „ Wasserstoff	11,00	10,89	10,94
3 „ Sauerstoff	24,00	23,77	„
	100,00	100,00	

Die neue Verbindung ist demnach kohlen-saures Amyloxyd *) :

*) Die Entstehung des kohlen-sauren Amyloxyds in der von Herrn Medlock beschriebenen Reaction schien eine einfache Methode anzudeuten, die kohlen-sauren Aether im Allgemeinen zu erhalten. Die Chemiker kennen den bemerkenswerthen, aber zur Zeit noch etwas geheimnißvollen Proceß, mittelst dessen das kohlen-saure Aethyloxyd zuerst von Dr. Ettling dargestellt wurde (diese Annalen Bd. XIX. S. 17), nämlich durch die Einwirkung des Kaliums auf Oxalsäure-Aether. Die entsprechende Methylverbindung ist bis jetzt noch nicht erforscht worden. Um zu erfahren, ob das chlorkohlen-saure Aethyloxyd und Methyl-oxyd sich bei der Destillation mit Wasser der Amylverbindung

Hätte die Analyse einen Zweifel über die Natur desselben gelassen, so hätte ihr Verhalten gegen die Alkalien denselben entfernen müssen. Beim Zusammenbringen mit einer alkoholischen Kalilösung entwickelte sich sogleich der erstickende Geruch des Fuselöls, während die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse von kohlensaurem Kali erstarrt.

Das Verhalten des Phosgengases gegen Fuselöl ist der Einwirkung dieses Gases auf Alkohol vollkommen analog. Es bilden sich Chlorwasserstoffsäure und chlorkohlensaures Amyloxyd.

Diese Verbindung ist aber von sehr unstabiler Natur, bei der Berührung mit Wasser zerfällt sie sogleich in Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und kohlensaures Amyloxyd.

Die Verwandlung des Chlorkohlensäure-Aethers war offenbar vorzugsweise während des Waschens mit Wasser vor sich gegangen. Bei einer zweiten Darstellung wurde daher das Waschen ganz unterlassen — nichtsdestoweniger zeigten sich

analog verhalten, veranlafte ich Herrn Karl Bloxam, die Einwirkung des Wassers auf diese Verbindungen zu studiren. Diese Versuche zeigten, dafs der Chlorkohlensäure-Aether in der That eine ähnliche Zersetzung erleidet, dafs aber die Zersetzung viel zu langsam von Statten geht, um eine bequeme Darstellungsmethode abzugeben. Nach fünf bis sechs Destillationen war stets noch eine beträchtliche Menge Chlorkohlensäure-Aethers unzerlegt. Die Gegenwart einer Base, selbst in geringer Quantität, zerstört die Verbindung vollkommen unter Bildung von Chlorid, Carbonat und Alkohol. Es bleibt noch zu versuchen, ob sich das kohlensaure Chlor-Aethyloxyd nicht leichter zersetzt, wenn man es mit Wasser von höherer Temperatur (unter Druck) behandelt.

A. W. Hofmann.

bei der Destillation der mittelst Bleioxyd von Chlorwasserstoffsäure befreiten Flüssigkeit, dieselben Erscheinungen. Augenscheinlich war die zufällige Feuchtigkeit, welche sich nicht ganz vermeiden läßt, sowie das in der Verwandlung des Bleioxyds in Chlorblei erzeugte Wasser hinreichend gewesen, um die Zersetzung zu bewerkstelligen. Demungeachtet ist es wahrscheinlich, daß das chlorkohlensaure Amyloxyd existirt und sich bei sorgfältigster Ausschließung jeder Art von Feuchtigkeit *) darstellen lassen wird. Der durchdringende Geruch des mit Chlorkohlenoxyd gesättigten Fuselöls, welcher mit dem erstickenden Geruche des letzteren nichts gemein hat, wohl aber dem des Chlorkohlensäure-Aethers gleicht, scheint für diese Ansicht zu sprechen, noch mehr aber das Verhalten des rohen Productes gegen Ammoniak. Man weiß, daß bei der Behandlung von chlorkohlensaurem Aethyloxyd mit Ammoniak der von Dumas mit dem Namen Urethan bezeichnete Körper entsteht, welchen wir jetzt als carbaminsaures Aethyloxyd zu betrachten gewohnt sind. Wird das rohe Product der Einwirkung des Phosgengases auf Fuselöl mit einer alkoholischen Ammoniaklösung vermischt, so bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher aus Chlorammonium und einem fettig anzufühlenden, Wallrath ähnlichen Körper besteht. Durch Waschen mit Wasser wird der erstere entfernt, während der letztere im Zustand der Reinheit zurückbleibt. Leider, obgleich mit ziem-

*) Das Chlor- sowohl als das Kohlenoxyd, welches zur Darstellung des Phosgengases gedient hatte, waren sorgfältig mittelst Schwefelsäure getrocknet worden; auch die mit eingeschliflenen Glasstöpseln versehenen Flaschen waren vollkommen trocken und das Fuselöl war absolut wasserfrei; nichtsdestoweniger schied sich das Oel bei der Sättigung in zwei Schichten, von denen die untere eine wässrige Chlorwasserstoffsäurelösung war. Es ist klar, daß dieses Wasser beim Uebergießen des zu sättigenden Fuselöls aus einer Flasche in die andere angezogen worden seyn muß, und da diese Operation bei einer Darstellung 25—30mal wiederholt werden mußte, so läßt sich dieß ohne Schwierigkeit begreifen.

lich beträchtlicher Menge arbeitend, erhielt ich nicht genug von dieser Substanz zu einer Verbrennung, aber ihr Verhalten sowohl, als die Analogie erlauben die Annahme, daß sie das Urethan der Amylreihe war, entstanden durch die Einwirkung des Ammoniaks auf eine kleine Menge unzersetzten chlorkohlensauren Amyloxyds. Gegen diese Annahme läßt sich der Einwurf machen, daß sich das Urethan, wie neuere Versuche von Cahours gezeigt haben, ebenfalls durch die Einwirkung des Ammoniaks auf kohlensaures Aethyloxyd erhalten läßt. In ersterem Falle aber konnte das kohlensaure Amyloxyd nicht zur Bildung des weißen Körpers Veranlassung gegeben haben, denn ich habe diese Verbindung vergeblich mit wässriger sowohl als alkoholischer Ammoniaklösung in Berührung gelassen, es erfolgte, selbst nach Wochen, keine Einwirkung.

Die Existenz des chlorkohlensauren Amyloxyds ist indessen durch die angeführten Versuche keineswegs festgestellt und ich gedenke dieselben wieder aufzunehmen, sobald das Wetter die Darstellung großer Mengen von Phosgen gas gestattet.

Schwefelcyanamyl.

Das Interesse, welches die Schwefelcyanverbindungen des Aethyls und Methyls darbieten, ist neuerdings durch die von Dr. Muspratt *) beobachtete Verwandlung derselben in Aethyl- und Methylunterschwefelsäure gesteigert worden.

In Folgendem gebe ich meine Versuche über die entsprechenden Amylverbindungen, welche schon im verflossenen Sommersemester angestellt worden, lange ehe ich durch eine Notiz im Journal de Pharmacie erfuhr, daß Herr Henry in Frankreich eine Arbeit über denselben Gegenstand unternommen hatte.

*) Diese Annalen Bd. LXV. S. 251.

Die Darstellung des Schwefelcyanamyls ist der der entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen analog. Eine innige Mischung von zwei Theilen amylschwefelsauren Kalks und einem Theile Schwefelcyankaliums wurden in einer Retorte von dem doppelten Rauminhalte der Destillation unterworfen *). Beim Erwärmen destillirt eine kleine Menge Wassers von höchst eigenthümlichem Geruche und bei gesteigerter Temperatur geht eine beträchtliche Quantität eines gelben Oeles über, welches denselben Geruch besitzt. Dieses Oel ist Schwefelcyanamyl. Zur Reinigung wird es mit Wasser destillirt, alsdann mit der Pipette abgehoben und mittelst Chlorcalcium getrocknet. Es hält die letzten Spuren von Wasser mit grofser Hartnäckigkeit zurück — das wasserfreie Oel enthält eine grofse Menge Chlorcalcium in Auflösung, von dem es durch Destillation befreit werden mufs.

Das wasserfreie Schwefelcyanamyl begann bei den ersten Destillationen bei 150° zu sieden, der Siedepunct stieg aber bald auf 195°, bei welcher Temperatur der gröfsere Theil der Substanz überging. Bei der Rectification dieses letzteren Productes wurde ein constanter Siedepunct bei 197° erhalten. Die folgenden Analysen wurden mit einem bei dieser Temperatur siedenden Oele dargestellt.

- I. 0,2816 Grm. Schwefelcyanamyl, mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5748 Grm. Kohlensäure und 0,2280 Grm. Wasser.
- II. 0,2894 Grm. Schwefelcyanamyl gaben 0,5914 Grm. Kohlensäure und 0,2320 Grm. Wasser.
- III. 0,3195 Grm. Schwefelcyanamyl, mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,5525 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

In Procenten :

*) Um starkes Aufschwellen zu vermeiden, wende man die Salze möglichst trocken an.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,66	55,73	„
Wasserstoff	8,99	8,90	„
Stickstoff	„	„	10,84.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

		Theorie	Mittel der Versuche
12 Aeq. Kohlenstoff	72	55,81	55,69
11 „ Wasserstoff	11	8,52	8,95
1 „ Stickstoff	14	10,85	10,84
2 „ Schwefel	32	24,82	„
1 „ Schwefelcyanamyl	129	100,00.	

Das reine Schwefelcyanamyl ist eine ölige Flüssigkeit von lichtgelber Farbe, welche beim Aufbewahren sich dunkel färbt. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether; durch Wasser, worin es beinahe unlöslich ist, wird es aus der Alkohol- und Aetherlösung wieder abgeschieden. Der Siedepunct dieses Körpers liegt genau bei 197°, welche Temperatur ziemlich mit derjenigen übereinstimmt, welche sich aus dem von Cahours *) beobachteten Siedepuncte des Schwefelcyanäthyls berechnet.

$$146^{\circ} + 3 \cdot 19 = 203.$$

Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelcyanamyl.

Gleiche Theile Schwefelcyanamyl und mäßig concentrirte Salpetersäure wurden gemischt und nachdem die erste stürmische Reaction vorüber war, bei einer gelinden Wärme destillirt. Um die Reaction zu vollenden, hat man von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure hinzuzufügen und das Destillat in die Retorte zurück

*) Diese Annalen Bd. LXI. S. 91.

zu gießen, bis die letzten Spuren von Schwefelcyanamyl verschwunden sind. Im Verlaufe der Destillation entwickeln sich reichliche Mengen Kohlensäure, Stickstoff, Stickstoffoxyd und salpetrige Säure und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, deren Quantität jedoch mit der Stärke der angewandten Salpetersäure sich ändert; mässig concentrirte Salpetersäure erzeugt nur eine geringe Menge Schwefelsäure. — Dampft man die Flüssigkeit, nachdem die Reaction vorüber ist, auf dem Wasserbade ab, so bleibt nach Vertreibung der Salpetersäure eine rothe Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch und brennendem Geschmack zurück. Diese Flüssigkeit löst sich im Wasser mit Leichtigkeit; wenn man die wässerige Lösung nochmals auf dem Wasserbade eindampft, so wird hierdurch die letzte Spur von Salpetersäure entfernt und die zurückbleibende Substanz ist beinahe farblos.

Um diese Säure im Zustand der Reinheit zu erhalten, stellte ich das Bleisalz dar, durch Sättigung der wässerigen Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd. Eine Lösung des krystallisirten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach der Trennung des Schwefelbleis auf dem Wasserbade verdampft, hinterläßt die Säure als eine klare farblose Flüssigkeit, welche im leeren Raume über Schwefelsäure allmählig zu einer körnigen Krystallmasse erstarrt, die aber, in Berührung mit der Luft, sehr rasch Feuchtigkeit anzieht und sich verflüssigt.

Amylunterschwefelsäure, denn dieß ist die in Rede stehende Säure, läßt sich nicht ohne Zersetzung erwärmen. Sie verkohlt unter Entwicklung eines sehr widrigen Geruches. Ihre Formel, wie sie sich aus der Analyse verschiedener Salze ergibt, ist :

und gestattet eine Einsicht in die Umbildungsweise des Schwefelcyanamyls. Das Schwefelcyan zerlegt sich, indem der Schwefel durch Salpetersäure oxydirt wird, während das Cyan in der Form von Kohlensäure und Stickstoff entweicht.

Der Amylunterschwefelsäure correspondirt die Aethyl- und Methylunterschwefelsäure *), welche vor Kurzem von Dr. Muspratt in analogen Reactionen erhalten wurden; die letztere war bekanntlich schon früher von Dr. Kolbe **) als ein Umwandlungsproduct der Chlorkohlenunterschwefelsäure unter dem Einflusse des galvanischen Stromes aufgefunden worden.

Methylunterschwefelsäure H, C₂ H₅ S₂ O₆

Aethylunterschwefelsäure H, C₄ H₉ S₂ O₆

Amylunterschwefelsäure H, C₁₀ H₁₁ S₂ O₆.

Ich habe die Verbindung der Amylunterschwefelsäure mit Barium, Kupfer und Blei untersucht.

Amylunterschwefelsaurer Baryt.

Dieses Salz wird durch Sättigung der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt erhalten. Die auf dem Wasserbade verdampfte Flüssigkeit liefert Krystalle, die sowohl im Wasser als auch im Alkohol außerordentlich löslich sind. Besser ausgebildete Krystalle können nur durch freiwilliges Verdampfen der wässerigen Lösung erhalten werden. Es schiefsen alsdann perlenglänzende Schuppen an.

I. 0,4880 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,4915 Grm. Kohlensäure = 27,46 pC. Kohlenstoff und 0,2295 Grm. Wasser = 5,22 pC. Wasserstoff.

II. 0,3015 Grm. Substanz gaben 0,1599 Grm. schwefelsauren Baryt = 31,11 pC. Barium.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

*) Dese Annalen Bd. LXV. S. 251.

**) Ebendaselbst Bd. LIV. S. 174.

	Theorie		Versuche
10 Aeq. Kohlenstoff	60,00	27,31	27,46
11 „ Wasserstoff	11,00	5,00	5,22
2 „ Schwefel	32,00	14,56	„
6 „ Sauerstoff	48,00	21,88	„
1 „ Barium	68,64	31,25	31,11
1 „ amylnnterschwefels. Baryt	219,64	100,00.	

Das Salz ist wasserfrei; ich habe den Wassergehalt bestimmt, welcher bei 100° weggelit; er ist viel geringer, als einem Aequivalent entsprechen würde *).

Amylnnterschwefelsaures Kupferoxyd.

Dieses Salz lässt sich nur mit Schwierigkeit in Krystallen erhalten. Man bereitet eine Lösung des Salzes durch Sättigung der Säure mit kohlenurem Kupferoxyd, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem

*) Die von Herrn Medlock dargestellte Säure ist offenbar mit der von Gerathewohl und Erdmann (Erdmann's Journal Bd. XXXIV. S. 447) durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Amylmercaptan erhaltenen Säure identisch, obgleich diese beiden Chemiker eine verschiedene Formel für ihre Verbindung aufstellten. Die für das Barytsalz gegebene Formel :

unterscheidet sich von Herrn Medlock's Formel :

nur durch 1 Aeq. Wasserstoff. Allein in vier Wasserstoffbestimmungen stellte sich ein Verlust heraus, welcher zwischen 0,2 pC. und 0,4 pC. schwankte, während doch fast alle Analysen einen kleinen Ueberschuss geben. Ein ähnlicher Einwand lässt sich gegen die Analyse verschiedener Salze der durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Aethylmercaptan dargestellten Säure erheben. Es wäre von Interesse, die Analyse der Barytverbindung zu wiederholen, auf welche sich die für diese Säure angenommene Formel :

stützt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Ansicht des Herrn Gerhard hinsichtlich dieser Säure bestätigen wird.

A. W. Hofmann.

Alkohol aus. Die filtrirte Lösung liefert bei freiwilliger Verdunstung in engen Gefäßen krystallinische Blättchen.

I. 0,4960 Grm. Salz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5936 Grm. Kohlensäure = 32,63 pC. Kohlenstoff und 0,2754 Grm. Wasser = 6,16 pC. Wasserstoff.

II. 0,3970 Grm. Substanz hinterließen 0,0863 Grm. Kupferoxyd = 17,33 pC. Kupfer.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

wie folgende Berechnung zeigt :

	Theorie		Vers.
	60,00	32,84	
10 Aeq. Kohlenstoff	60,00	32,84	32,64
11 " Wasserstoff	11,00	6,02	6,16
2 " Schwefel	32,00	17,52	"
6 " Sauerstoff	48,00	26,29	"
1 " Kupfer	31,66	17,33	17,33
1 " amylnitroschwefels. Kupfer	182,66	100,00.	

Dieses Salz enthält kein Krystallwasser.

Amylnitroschwefelsaures Bleioxyd.

Es wird wie die beiden vorhergehenden Salze dargestellt. Die wässrige Lösung schießt bei freiwilligem Verdampfen in seidigen Nadeln an, welche außerordentlich löslich sind. Beim Erhitzen entwickeln diese Krystalle einen höchst widerlichen Geruch, während Schwefelblei zurückbleibt.

I. 0,5690 Grm. Salz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4936 Grm. Kohlensäure = 23,65 pC. Kohlenstoff und 0,2168 Grm. Wasser = 4,23 pC. Wasserstoff.

II. 0,3340 Grm. Substanz gaben 0,1986 Grm. Schwefelsäureblei = 40,63 pC. Blei.

Diese Versuche entsprechen der Formel :

		Theorie		Versuch
10	Aeq. Kohlenstoff	60,00	23,57	23,65
11	„ Wasserstoff	11,00	4,32	4,23
2	„ Schwefel	32,00	12,57	„
6	„ Sauerstoff	48,00	18,85	„
1	„ Blei	103,56	40,68	40,63
1	„ Amylunderschwefel- saures Blei	254,56	100,00.	-

Dieses Salz ist ebenfalls wasserfrei.

Zum Schlusse folgende Uebersicht der von mir untersuchten Verbindungen der Amylunderschwefelsäure :

Barytsalz	Ba, C ₁₀ H ₁₁ S ₂ O ₆
Kupfersalz	Cu, C ₁₀ H ₁₁ S ₂ O ₆
Bleisalz	Pb, C ₁₀ H ₁₁ S ₂ O ₆ .

Ich bereitete noch verschiedene Glieder der Amylreihe, enthalte mich aber aller Details, da deren Analyse noch nicht vollendet ist. Nur dies sey noch bemerkt, dafs ich das Verhalten des Kaliums gegen Cyanamyl und die Einwirkung des Chlorzinks auf Fuselöl studirt habe. In dem ersteren Processe bildet sich neben gasförmigen Producten eine schöne organische Base, welche dem Kyanethin correspondirt; in dem letzteren habe ich aufser der flüssigen Kohlenwasserstoffsäure des Herrn Balard einen gasförmigen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases erhalten, welcher früher nicht beobachtet wurde.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Verbindungen werde ich der Gesellschaft demnächst vorlegen.

Ich schliesse diese Mittheilung mit dem Ausdruck des lebhaftesten Dankes, den ich Herrn Professor Hofmann schulde für seinen Rath und seine Hülfe bei Anstellung der beschriebenen Versuche.