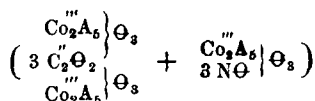


Man kann, wie früher schon (a. a. O. S. 176) angedeutet worden, die Xanthokobaltsalze auch so durch Formeln ausdrücken, daß sie als die Doppelverbindungen von Roseokobaltsalzen mit salpetrigsaurem Roseokobalt erscheinen. Das salpetrig-oxalsaure Roseokobalt wäre dann :



Bei einer Wechselzersetzung würde dann das salpetrigsaure Roseokobalt seine Säure nicht austauschen, sondern nur die Säure des anderen Roseokobaltsalzes, hier z. B. die Oxalsäure, in Action treten.

Ueber das vierfach-basische kohlen-saure Aethyl; von *Henry Bassett*.

(Gelesen vor der Chemical Society zu London.)

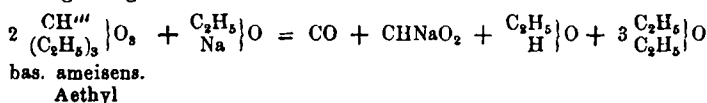
In dem Anfang des vorigen Jahres veröffentlichte ich *) eine kurze Mittheilung bezüglich einiger Versuche über das von Williamson und Kay **) beschriebene basische ameisensaure Aethyl, in welcher ich eine abgeänderte Darstellungsweise beschrieb, nach welcher diese Verbindung in großer Menge erhalten werden kann, nämlich durch Zusatz von Natrium zu einer Mischung von Chloroform und wasser-

*) Chemical News VII, 158.

**) Proceedings of the London Royal Society, Juni 1854 (diese Annalen XCII, 346).

freiem Alkohol. Ich habe seitdem beobachtet, daß bei dem Zusatz einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zu Chloroform eine beträchtliche Menge Gas sich entwickelt, welches fast ganz aus Kohlenoxyd besteht, und daß die Menge des sich bildenden basischen ameisensauren Aethyls viel kleiner ist. Es beruht dieß auf der Zersetzung eines Theils des basischen ameisensauren Aethyls durch das Natriumäthylat, während bei dem Zusatz des Natriums zu der Mischung von Alkohol und Chloroform immer ein Ueberschuß des letzteren vorhanden ist, wodurch die erwähnte Zersetzung und der darauf beruhende Verlust vermieden wird.

Die secundäre Reaction kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden :



und in Beziehung auf diese Gleichung will ich noch bemerken, daß sie die Bildung von Aether und Alkohol erklärt, welche Williamson bei der Anwendung von trockenem Natriumäthylat wahrgenommen hatte. Das ameisensaure Salz läßt sich in der wässerigen Lösung des nach dem Abdestilliren des Alkohols gebliebenen Rückstandes mittelst der gewöhnlichen Reagentien leicht nachweisen.

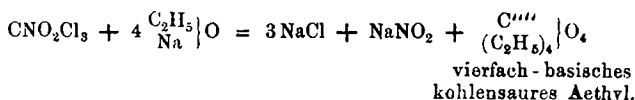
Nach der Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür bleibt eine geringe Menge eines brennbaren Gases, und dieses ist wahrscheinlich Aethylen, da Hermann *), welcher das durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Bromoform entstandene Gas analysirt hat, angiebt, daß dasselbe aus Kohlenoxyd nebst einer Spur von, seiner Meinung nach durch katalytische Wirkung gebildetem Aethylen besteht.

*) Diese Annalen XCV, 211.

Während dieser Versuche kam mir natürlich die Idee, die Einwirkung des Natriumäthylats auch auf einige andere, dem Chloroform mehr oder weniger nahe stehende Chlorverbindungen zu untersuchen, aber unglücklicherweise werden die von dem Chloräthyl sich ableitenden chlorhaltigen Derivate und die verschiedenen Chlorkohlenstoffe entweder überhaupt nicht oder doch nur sehr schwach durch das Natriumäthylat angegriffen, mindestens unterhalb der Temperatur, bei welcher das Natriumäthylat für sich Zersetzung erleidet. Doch gelang es mir bei Anwendung von Chlorpikrin, welches mit großer Leichtigkeit angegriffen wird, eine Verbindung zu erhalten, die nach Zusammensetzung, Eigenschaften und Zersetzungen als vierfach-basisches kohlen-saures Aethyl zu betrachten ist.

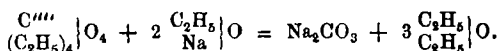
Die Einzelheiten des von mir befolgten Verfahrens sind die nachstehenden.

40 Grm. Chlorpikrin werden mit 10 Unzen wasserfreiem Alkohol in einem Kolben gemischt, auf welchen eine verticale Kühlröhre aufgesetzt wird. Der Kolben wird auf ein Wasserbad gesetzt und die Temperatur auf den Siedepunkt des Alkohols gesteigert. 24 Grm Natrium werden dann nach und nach, in Portionen von je etwa $\frac{1}{2}$ Grm., zugesetzt, und die Temperatur fortwährend hoch gehalten, da die Einwirkung nicht so leicht wie bei Chloroform vor sich geht. Der Alkohol wird dann im Wasserbad abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst, wo eine ölige Flüssigkeit sich oben ausscheidet. Die Einwirkung erfolgt gemäß der folgenden Gleichung :



Außer Chlornatrium und salpetrigsaurem Natrium enthält die wässrige Lösung auch etwas kohlen-saures Natrium,

dessen Bildung unzweifelhaft auf einer secundären Zersetzung eines Theils des öligen Productes beruht :



Der Geruch nach Aether ist bei den ersten Portionen des alkoholischen Destillats deutlich wahrnehmbar.

Das während der Einwirkung sich entwickelnde Wasserstoffgas reagirt alkalisch, in Folge der Beimischung von Ammoniak, das von der Reduction des Chlorpikrins herrührt. Durch Einleiten des Gases in verdünnte Chlorwasserstoffsäure wurde eine Lösung erhalten, welche auf Zusatz von Platinchlorid ein Salz sich ausscheiden liefs, das mit folgendem Resultate analysirt wurde :

0,5195 Grm. gaben 0,229 Platin, entsprechend 44,08 pC. Pt.

Für Ammoniumplatinchlorid berechnen sich 44,17 " "

Die über der wässerigen Lösung sich abscheidende ölige Flüssigkeit wird gewaschen, mittelst Choralcium getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt. Auf diese Art wird die Substanz im reinen Zustand erhalten als ein farbloses Oel von 0,925 spec. Gewicht, welches bei 158 bis 159° siedet und einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt. Sie ergab bei der Analyse die folgenden Resultate :

1) 0,2835 Grm. gaben 0,584 Kohlensäure und 0,2665 Wasser.

2) 0,2853 " " 0,586 " " 0,269 "

Diese Resultate stimmen sehr nahe mit den von der Theorie geforderten überein, wie die folgende Vergleichung der gefundenen mit den nach der Formel $\left(\begin{smallmatrix} C''' \\ (C_2H_5)_4 \end{smallmatrix} \right) O_4$ sich berechnenden Zahlen zeigt :

	gefunden		berechnet
	1)	2)	
Kohlenstoff	56,18	56,02	56,25
Wasserstoff	10,44	10,48	10,41.

Da die Substanz ziemlich schwierig verbrennt, waren längere Röhren als gewöhnlich zu nehmen; körniges Kupferoxyd wurde angewendet und Sauerstoff am Ende der Verbrennung durch die Röhren geleitet.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab folgendes Resultat :

Differenz im Gewicht des Kolbens	0,519 Grm.
Temperatur der Luft	10,5°
Temperatur des Dampfs	204°
Rückständig gebliebene Luft	3,25 CC.
Capacität des Ballons	141,5 CC.

Aus diesen Daten bestimmt sich die Dampfdichte = 6,80; die nach der Formel $(C''''H_5)_4O_4$ sich berechnende ist 6,65.

Ein kleines Stück Natrium wurde in dem Dampf zum Glühen erhitzt und das Product sorgfältig auf Stickstoff und Chlor geprüft, aber nicht eine Spur eines dieser Elemente gefunden.

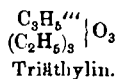
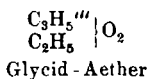
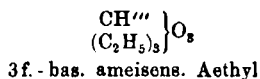
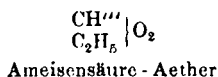
Bei dem Kochen einer kleinen Menge der Substanz mit alkoholischer Kalilösung wurde eine beträchtliche Menge kohlen-saures Kalium ausgeschieden.

10 Grm. der öligen Substanz wurden bei 100° etwa 6 Stunden lang mit 8 Grm. Borsäure-Anhydrid digerirt, und die resultirende Lösung zur Trockne abdestillirt. Das Destillat wurde zur Beseitigung mit übergerissener Spuren von Borsäure-Aether mit verdünnter Kalilösung und dann mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt. Fast Alles ging zwischen 124 und 126° über; der Siedepunkt des gewöhnlichen Kohlensäure-Aethers ist 125°. Die Identität beider Substanzen wird noch durch folgende Analyse des in angegebener Weise erhaltenen Products bestätigt.

0,3215 Grm. gaben 0,596 Kohlensäure und 0,247 Wasser.

schreiben läßt. Valeriansäure soll stets in Form eines analog zusammengesetzten Hydrats erhalten werden; wenn die Lösung eines valeriansauren Salzes durch eine Säure zersetzt wird.

Der gewöhnliche Ameisensäure-Aether und das dreifach-basische ameisensaure Aethyl stehen in bemerkenswerther Beziehung zu den Glyceriden und den von Reboul*) beschriebenen Glycid-Aetherarten :



Die Existenz von zwei bestimmten Reihen isomerer Körper wird auf diese Art wahrscheinlich, deren eine sich von den dreiatomigen Alkoholen und die andere von den fetten Säuren ableitet; und es möchte Interesse bieten festzustellen, ob die Einwirkung von Borsäure-Anhydrid aus den Glyceriden direct die Glycid-Aether entstehen läßt.

Zum Schlusse möchte ich noch einige Bemerkungen machen, welche veranlaßt sind durch die Zusammensetzung der best bestimmten basischen Salze einiger der von Alkoholen sich ableitenden Säuren. Es lassen sich die letzteren in zwei Klassen theilen : in solche, deren normale Basicität kleiner ist als ihre Atomigkeit, und in solche, für welche die Basicität und die Atomigkeit gleich sind. Die meisten basischen Salze, welche durch die Säuren der ersten Klasse gebildet werden, enthalten eben so viel Metallatome als die Zahl der Wasseratome ist, von welcher sich der als Ausgangspunkt dastehende Alkohol ableitet. Als Beispiele mögen erwähnt werden die zweifach-basischen milchsauren Salze, die basi-

*) Ann. chim. phys. [3] LX, 1 (diese Annalen, Suppl.-Bd. I, 218).

schen äpfelsauren Salze von Kupfer und Zink, welche drei Atome Metall enthalten, einige basische weinsaure und citrönsaure Kupfersalze, welche vier Atome Metall enthalten, und ein basisches zuckersaures Bleisalz, welches sechs Metallatome enthält. — In den meisten basischen Salzen der zweiten Klasse ist die Zahl der Metallatome größer, als die Zahl der Wasseratome, von welcher sich der als Ausgangspunkt dastehende Alkohol ableitet, und eben so groß wie der Atomwerth des Alkoholradicals nach der Veränderung durch Hinwegnahme von Wasserstoff. Als Beispiele mögen angeführt werden die best bestimmten basischen Blei- und Kupfersalze der fetten Säuren, welche bezüglich ihrer Zusammensetzung dem dreifach-basischen ameisensauren Aethyl ähnlich sind, die dem vierfach-basischen kohlensauren Aethyl entsprechenden kohlensauren Metallsalze, und verschiedene basische oxalsaure und bernsteinsaure Salze, welche sechs Atome Metall enthalten; die diesen Salzen entsprechenden Aetherarten bleiben noch zu entdecken.

Carballylsäure aus Aconitsäure;

von Dr. *H. Wichelhaus.*

Dafs aus Aconitsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam eine wasserstoffreichere Säure gebildet werde, hat Kekulé gelegentlich seiner allgemeinen Untersuchungen über organische Säuren bereits angegeben *).

Bald darauf wurde dieselbe Thatsache, als von Desaignes beobachtet, bekannt **). Dieser überläßt die nähere

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. II, 110.

**) Daselbst II, 188.