

Das Butylmercaptan $\left. \begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{S}_2.$

Das Butylurethan $\left. \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \\ \text{CO} \\ \text{C}_8\text{H}_9 \end{matrix} \right\} \left. \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\} = \left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_8\text{H}_9 \end{matrix} \right\} \left. \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\}$

X.

Ueber die Darstellung einiger Aether.

Von

Philipp de Clermont.

(*Compt. rend. XXXIX, 338.*)

Ich habe, durch Wurtz veranlasst, das Verhalten des Jodäthyls zu verschiedenen Silbersalzen untersucht, und dabei folgende Resultate erhalten.

Bringt man reines, wasserfreies Jodäthyl mit vollkommen trockenem pyrophosphorsauren Silber in Berührung, so erhitzt sich das Gemisch, bräunt sich und wird compact. Die Substanzen sind zur Vollendung der Reaction im Wasserbade in einer zugeschmolzenen Versuchsröhre zu erhitzen. Es ist ein Ueberschuss des Silbersalzes anzuwenden, da sich sonst das Jodäthyl zersetzt und nur eine mit Jod imprägnirte Masse erhalten wird, die schwer zu entfernen ist. Nach beendigter Reaction wird die Masse mit Aether behandelt und das Jodsilber abfiltrirt. Wird darauf der Aether abdestillirt, so erhält man eine harzige Flüssigkeit, in die man bei ungefähr 130° einen Strom trockner Luft leitet. Endlich erhitzt man zur Entfernung der letzten Spuren von Aether und Jodäthyl in der Leere bis 140°. Die Analyse des so erhaltenen pyrophosphorsauren Aethers gab folgende Zahlen:

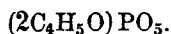
I. 0,369 Grm. Substanz gaben 0,233 Grm. Wasser und 0,456 Grm. Kohlensäure.

II. 1,046 Grm. Substanz gaben 0,810 Grm. phosphorsaure Magnesia.

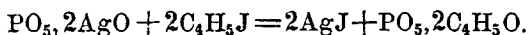
Dem entsprechen in Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	33,7	33,0
Wasserstoff	6,7	6,9
Phosphorsäure	49,3	49,1

Die Zahlen führen zu der Formel:



Die Reaction, welche bei der Bildung des pyrophosphorsäuren Aethers Statt hat, ist eine einfache doppelte Zersetzung und wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Der pyrophosphorsaure Aether ist eine harzige Flüssigkeit von brennendem Geschmack und eigenthümlichem Geruch; löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und wird an feuchter Luft schnell sauer. Eine kleine Menge desselben absorbirte, als sie einige Tage der Luft ausgesetzt wurde, gegen 14 p. C. Wasser.

Derselbe löst etwas Jodsilber auf, welches sich nach längerer Zeit in kleinen Krystallen ausscheidet. Durch Kali wird er zersetzt und bildet Säure; es entsteht ein deliquescirendes, krystallinisches Salz, welches wahrscheinlich äthylphosphorsaures Kali, $PO_5, 2C_4H_5O, KO$, ist. Seine Dichte ist 1,172 bei 17°. Er brennt mit weisslicher Flamme unter Verbreitung weisser Dämpfe.

Dieser Aether ist zuerst von Moschnine im Laboratorium von Wurtz erhalten worden.

Jodäthyl reagirt eben so auf das phosphorsaure Silberoxyd mit 3 Aeq. Basis. Die Reaction ist in der Kälte schwach, geht aber beim Erhitzen im Sandbade vollständig vor sich. Das Gemisch wird mit Aether behandelt, den man darauf abdestillirt. Die Flüssigkeit, welche man erhält, wird im Oelbade bis 160° erhitzt, bei welcher Temperatur sie noch nicht siedet. Man destillirt sie darauf in der Leere und fängt den bis 140° übergehenden Theil auf, welcher aus phosphorsaurem Aether besteht. Der nicht

flüchtige Rückstand ist eine sehr harzige und sehr saure Flüssigkeit, welche aus der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht.

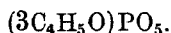
Die Analyse des in der Leere destillirten Produkts gab folgende Zahlen:

0,3665 Grm. Substanz gaben 0,277 Grm. Wasser und 0,526 Grm. Kohlensäure.

Dem entsprechen in Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,1	39,5
Wasserstoff	8,4	8,2

Die Zahlen führen zu der Formel:



Dieser Aether ist eine farblose Flüssigkeit, deren eigenthümlicher Geruch an den des Pyrophosphoräthers erinnert; er besitzt einen brennenden Geschmack und mischt sich mit Wasser, wobei er sauer wird. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entzündet er sich und brennt mit weisslicher Flamme unter Verbreitung weisser Dämpfe.

Auf dieselbe Weise kann man den kohlen-sauren Aether leicht erhalten. Lässt man 12 Grm. Jodäthyl auf eben so viel kohlen-saures Silberoxyd reagiren, so bilden sich in Folge doppelter Zersetzung Jodsilber und kohlen-saurer Aether. Man thut wohl, 1 Aeq. Jodäthyl auf 1 Aeq. kohlen-saures Silber anzuwenden, denn der Ueberschuss des Silbersalzes zersetzt sich und man bekommt eine Entwicklung von Kohlensäure, welche das Gelingen des Versuchs hindern kann.

Ist die Masse fest und pulvrig geworden, so destillirt man im Oelbade, um die flüchtige Substanz von dem Jodsilber zu trennen. Es geht eine Flüssigkeit über, deren grösster Theil nach abermaligem Destilliren bei 126° siedet. Das Destillat ist sehr leichtflüssig, besitzt einen brennenden Geschmack und einen angenehmen, aromatischen Geruch, und brennt mit bläulicher Flamme.

0,3085 Grm. Substanz gaben 0,2375 Grm. Wasser und 5715 Grm. Kohlensäure.

Dies giebt in Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,5	50,8
Wasserstoff	8,5	8,5

entsprechend der Formel:

$$\text{CO}_2, \text{C}_4\text{H}_5\text{O}.$$

XI.

Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Zuckers.

Von

E. Maumené.

(*Compt. rend. t. XXXIX, p. 422.*)

Ich habe früher ein Verfahren zur qualitativen Analyse zuckerhaltiger Substanzen angegeben, welche sich auf das Verhalten der Chlorüre, insbesondere des Zinnchlorids ($\text{SnCl}_2, 5\text{HO}$) gründete. Dieselbe Methode kann auch zur quantitativen Bestimmung des Zuckers dienen.

Die Einwirkung des Zinnchlorids auf Zucker wird leicht regulirt, wenn man einen grossen Ueberschuss des ersteren anwendet, z. B. 15 bis 30 Grm. Chlorid auf 1 Grm. Zucker. Wird das Gemisch erst abgedunstet, dann einige Minuten bei 120 bis 130° geröstet, so schwärzt es sich, wie ich bereits angegeben habe; allein es verwandelt sich nicht in eine braunschwarze Masse, die aus veränderlichen Mengen eines löslichen und eines unlöslichen Theils besteht, sondern man erhält ein einziges, vollkommen unlösliches Produkt, dessen Bildung sich sehr leicht erklärt. Der Analyse zufolge besitzt dieser braunschwarze Körper die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_4$, d. i. Zucker minus Wasser $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{11} - 7\text{HO} = \text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_4$.

Man erhält denselben mittelst Traubenzucker, Cellulose,