

## XLIX.

## Kleinere Notizen.

Von

J. G. Gentele.

## I.

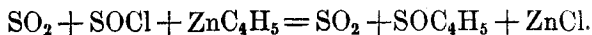
Die von Dessaignes, (Compt. rend. XLVII, 76) angeführte durch Oxydation der Aepfelsäure mit chromsaurem Kali erhaltene Malonsäure ist allen ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach identisch mit der Tabaksäure, *acide nicotique* Barral's, (Compt. rend. XXI, 137). Da Vauquelin, Goupil, (Compt. rend. XXIII, 51) und Reimann (Mag. Pharm. XXV, 2, 65) Gmel. Handb. IV. Aufl. V. 355 im Tabak nur Aepfelsäure fanden, Barral dagegen die durch beschränkte Oxydation derselben entstehende Malonsäure, so ist diess ein Beweis, dass diese Veränderung der Aepfelsäure im Tabak selbst unter gewissen Umständen vor sich gehen kann.

## II.

Folgende Verbindungen des Schwefels entsprechen denen des Kohlenstoffs und sind mit denselben homolog:

- 1)  $\text{SO}_2 + \text{SOH}, \text{HO}$ . Unterschweifige Säure entsprechend  $\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$  der Ameisensäure.
- 2)  $\text{SO}_2 + \text{SOC}_2\text{H}_3, \text{HO}$ . Hobson's Methyldithionsäure (Chem. Soc. Quat. Journ. X, 243) entsprechend  $\text{CO}_2 + \text{COC}_2\text{H}_3, \text{HO}$  der Essigsäure.

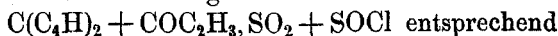
Es bleibt interessant, ihre entsprechenden Alkohole, Aldehyde, Acetone, Amide, herzustellen. Aus der Verbindung  $\text{SO}_2 + \text{SOCl}$  würden sich nach folgender Gleichung alle die der Ameisensäure homologen Säuren darstellen lassen, welche den Säuren des Kohlenstoffs entsprechen.



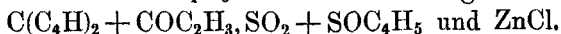
Folgt nun der Beweis, dass vorläufig

a) Die unterschweflige Säure nicht  $\text{S}_2\text{O}_2$  ist, sondern  $\text{SO}_2 + \text{SOH}, \text{HO}$ , ferner dass die Säure  $\text{SO}_2 + \text{SOC}_4\text{H}_5$  existirt und bereits hergestellt ist.

Die Chlorverbindung

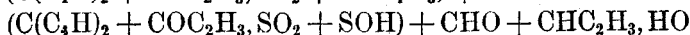
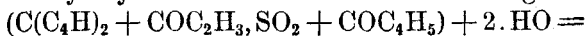


$\text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{COC}_2\text{H}_3, \text{SO}_2 + \text{SOH}$  und daher neutral zersetzt sich mit  $\text{ZnC}_4\text{H}_5$  zu der Verbindung



Diese Verbindung ist die des Phenyl oxyds mit der Säure des Schwefels, welche der Propionsäure entspricht.

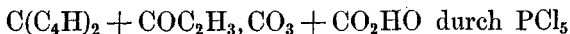
Letztere Verbindung nun zersetzt sich mit verdünnten Säuren zu  $\text{C}_{12}\text{M}_6\text{S}_2\text{O}_4$ . Es ist diess unterschwefligsaures Phenyl oxyd entstanden nach der Gleichung



Alkohol.

Ueber die hier angeführten Facta, Kolbe, (Ann. Ch. Pharm. CXV, 352).

Auf dieselbe Art wird man



Salicylige Säure.

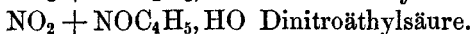
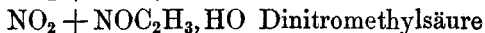
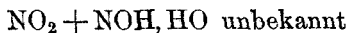
in  $\text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{COC}_2\text{H}_3, \text{CO}_2 + \text{COCl}$  eine neutrale Verbindung überführen, welche mit disponirtem H in



ameisensaures Phenyl oxyd, mit  $\text{ZnC}_2\text{H}_3$  in essigsaures Phenyl oxyd, mit  $\text{ZnC}_4\text{H}_5$  in propionsaures Phenyl oxyd u. s. w. übergehen muss.

### III.

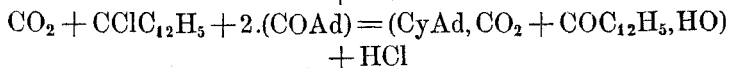
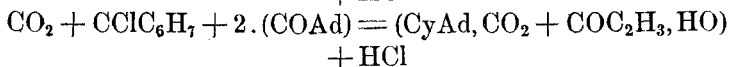
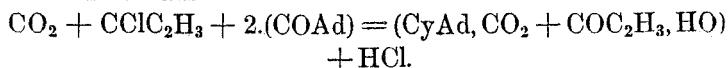
Folgende Verbindungen des Stickstoffs sind denen des Kohlenstoffs und Schwefels auf dieselbe Weise homolog.



Hierüber Frankland (Ann. Chem. Pharm. XCIX, 342).

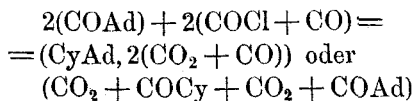
## IV.

Dass der Harnstoff eine durch Amid substituirte Kohlensäure, also  $\text{COAd}$  oder  $\text{CO}_2 + \text{CAd}_2$  sei, geht aus seiner Bildung hervor, denn  $\text{COCl} + 2.\text{HAd} = \text{COAd} + \text{HCl}, \text{HAd}$ . Dass bei seiner Zersetzung Cyansäure und Amide des Cyans auftreten, ist bekannt. Das von Zinin, (Petersb. Acad. Bull. XII, 281) beschriebene Verhalten des Harnstoffs gegen substituirte Kohlensäuren, z. B.  $\text{CO}_2 + \text{CClC}_2\text{H}_3$ , Chloracetyl,  $\text{CO}_2 + \text{CClC}_6\text{H}_5$ , Chlorbenzoyl verdient eine weit grössere Aufmerksamkeit, als dieselbe bisher scheint gefunden zu haben. Die Bildungsweise der beschriebenen Producte zeigt den Weg, wie es gelingt, die Cyanamidverbindungen der organischen Säuren hervorzubringen. Man hat nämlich aus



Diese Verbindungen sind also keine Harnstoffe, sondern Cyanamidsäuren und müssen mit  $\text{AgO}$  Verbindungen eingehen, worin  $\text{AgO}$  das  $\text{HO}$  ersetzt. Aber stärkere Basen scheiden  $\text{CyAd}$  ab, das nun wie bei allen Cyanamidsäuren unter Wiederaufnahme von  $\text{HO}$  in Harnstoff oder seine Zersetzungsproducte zerfällt, wie es bei Parabansäure, Oxalursäure etc. der Fall ist.

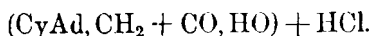
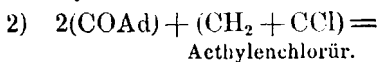
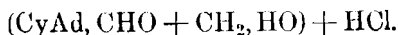
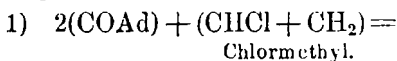
Diese schönen Untersuchungen Zinin's müssen den Weg anbahnen, die Parabansäure, Oxalursäure und ihre Homologen darzustellen. Man hätte nämlich aus



Parabansäure, die mit  $\text{HO}$  in

$\text{CyAd}, 2(\text{CO}_2 + \text{COHO})$  übergeht. Da nun aber  $\text{COCl} + \text{CO}$ , Oxalchlorid nicht darstellbar ist, so wird man auf diesem Wege das Ziel schwerlich erreichen.

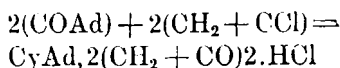
Aber ohne Zweifel wirken sowohl die dem Holzgeist homologen Chloräther, als die Glykoläther unter Umständen wie die durch Chlor substituirten Kohlensäuren, so dass man darstellen wird die Cyanamidalkohole beider noch folgenden Gleichungen:



Verbindung des Glykolalkohols mit CyAd.

Durch schickliche Oxydation muss nun aber

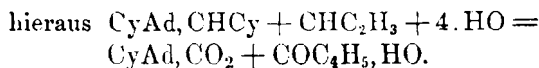
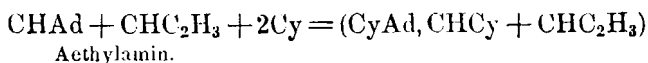
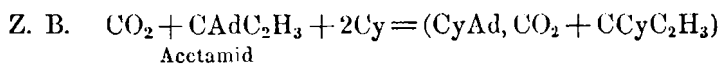
CyAd, CH<sub>2</sub> + CO, HO in CyAd, CO<sub>2</sub> + CO, HO übergehen, welches jedoch nur einfach oxalsaures Cyanamid ist. Aber



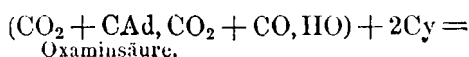
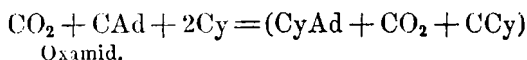
und diese Verbindung giebt ohne Zweifel durch Oxydation die Parabansäure.

## V.

Neuere Versuche scheinen an die Hand zu geben, dass Cyan auf Amide einwirkt. Es müssen nun unter geeigneten Umständen folgende Zersetzungen erfolgen, welche ich zur Ausführung empfehle, da sich ungemein wichtige Resultate davon erwarten lassen.

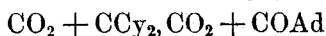


Ferner





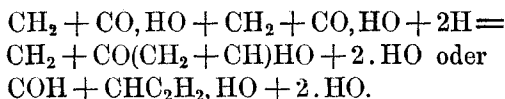
oder



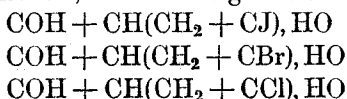
Verbindungen, welche in die Derivatenreihe der Harnsäure gehören.

## VI.

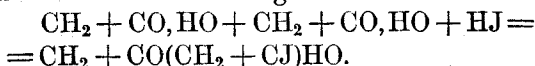
Der einfache Glykolalkohol  $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ , dessen Aether das sogenannte Aethylenoxyd ist  $= \text{CH}_2 + \text{CO}$ , und das auch aus Hofmann's Aethylendiamin  $\text{CH}_2 + \text{CAd}$  durch Einwirkung von  $\text{NO}_3 = \text{CH}_2 + \text{CO} + 2\text{HO} + 2\text{N}$  auf dieselbe Weise erhalten wird, wie die gewöhnlichen Alkohole aus ihren Amiden, geht durch disponirten H wieder in den gewöhnlichen Alkohol über und zwar nach folgender Gleichung



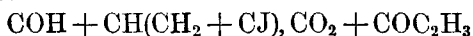
Hieraus folgt, dass die Verbindungen, welche entstehen, wenn der Glykolalkohol  $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{HO}$  mit HJ, HBr, HCl behandelt wird, nicht salzsaure, jod- und bromwasserstoffsaure Glykolalkohole, sondern folgende Alkohole sind



entstanden nach der Gleichung



Ferner sind die Verbindungen der Art, wie Simpson's Glykolchloracetin oder essigsäures Chlorglykol (London Roy. Soc. Proceedings IX, 725. Journ. f. pr. Ch. LXXIX, 136) nichts anderes als essigsäures Chloräthyloxyd, nämlich  $\text{CH}_2 + \text{CO}(\text{CH}_2 + \text{CCl}), \text{CO}_2 + \text{COC}_2\text{H}_3$  meiner Schreibart.

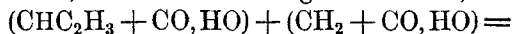


muss identisch sein mit dem essigsäuren Chloräthyloxyd, das durch Einwirkung von Chlor auf essigsäures Aethyloxyd entsteht.

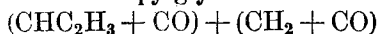
Die Aethylalkohole, in welchen 1 At. H durch I, Br, Cl

substituirt ist, sind also bereits hergestellt, ohne dass man es wusste. Durch disponirten H gehen sie wieder in den gewöhnlichen Alkohol über, indem H an die Stelle von I, Br, Cl tritt.

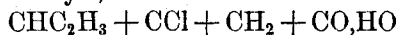
So wie es sich nun aber mit dem einfachen Glykolalkohol verhält, so auch mit den geschichteten; so mit



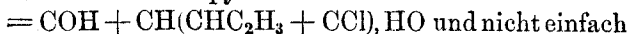
dem sogenannten Propylglykol. Der Aether davon ist



das Propylenoxyd; und



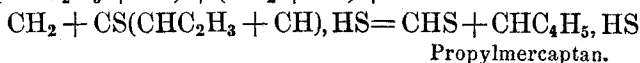
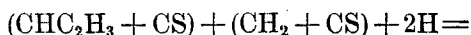
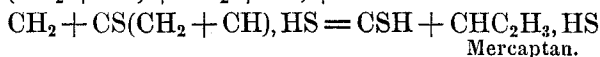
ist einfach chlorirter Propylalkohol



salzsaures Propylglykol.

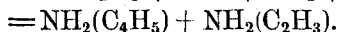
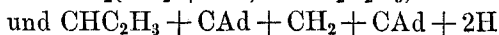
Propylendiamin ist  $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CAd} + \text{CH}_2 + \text{CAd}$ .

Durch disponirten H gehen auch auf dieselbe Weise die sogenannten Zweifach-Schwefel-Aethyle-Butyle etc. mit disponirtem H in die Mercaptane derselben Alkohole über, so



Aber dieses Verhalten zeigt noch einen nicht bemerkten Umstand.

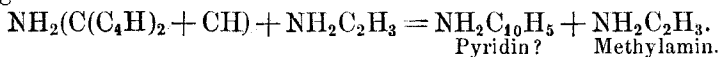
$(\text{CH}_2 + \text{CAd})$  wird mit disponirtem H werden



Diese Gleichungen zeigen, dass man durch Zersetzung der geschichteten Glykolamide mit disponirtem H immer zwei verschiedene Basen erhalten wird, und es wird sich aus der Natur derselben erkennen lassen, wie der Glykolalkohol, von dem die Amide herrühren zusammengesetzt ist. So muss das Phenyldiamin Hofmann's



geben

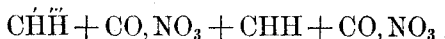


## VII.

Die sogenannten Nitro- und Binitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe entsprechend der Formel  $\text{CH}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}} + \text{CH}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}}}$ , worin jedes Atom  $\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}}$  auch durch einen Kohlenwasserstoff substituiert sein kann

sind 1) die Nitroverbindung  $\text{COH} + \text{CH}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}}, \text{NO}_3$

2) die Binitroverbindung



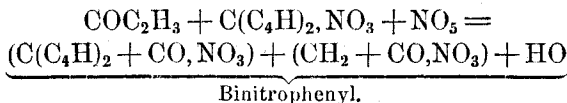
d. h. der salpetrigsaure Glykoläther desselben Alkohols, von dem 1 der salpetrigsaure Aether ist.

Beweis:  $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$  Phenylwasserstoff entsprechend 2.  $\text{CH}_2$ .

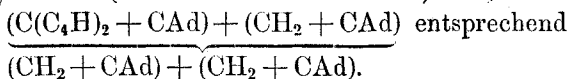
Es ist  $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$  Nitrophenyl, d. h. salpetrigsaures Phenyl oxyd. Die Darstellung des Anilins daraus durch disponirten H wie die des Aethylamins aus



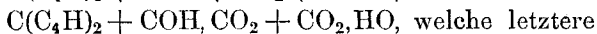
Ferner



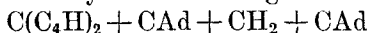
Daher erhält Hofmann durch disponirten H daraus sein Phenylidiamin (s. d. Journ. B. LXXXVII, 220.)



Durch  $\text{NO}_3$  wird daraus das Phenylenoxyd entsprechend dem Aethylenoxyd erhalten werden, und durch Oxydation



Säure eine der Salicylsäure homologe Säure ist. Dass

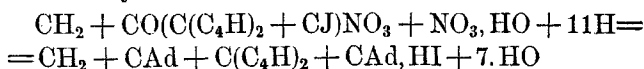


mit mehr disponirtem H sich weiter werde zersetzen, ist schon angedeutet; und

$C(C_4H)_2 + CO, NO_3 + CH_2 + CO, NO_3$   
geht vielleicht mit HJ in

$CH_2 + CO(C(C_4H)_2 + CJ)NO_3 + NO_3, HO$   
über, in saures salpetrigsaures Phenyl oxyd

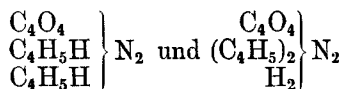
$= CO(CH_2 + CJ) + C(C_4H)_2NO_3 + NO_3, HO,$   
welches wegen der Gegenwart von  $NO_3$  sich doch nicht  
durch H in den Phenylalkohol wird überführen lassen, wohl  
aber entweder in Anilin, oder was noch wahrscheinlicher  
ist, in Phenyldiamin, denn



## VIII.

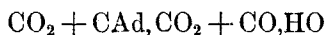
Nach Hofmann (Lond. Roy. Soc. Proceed. XI, 271)  
gibt diäthylenaminsaures Aethyloxyd beim Erhitzen mit  
weingeistigem HAd einen krystallisirbaren Körper von der  
Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}N_2O_4$  gleich der des Diäthylox-  
amids, welcher aber löslicher in HO sei, als letzteres, und  
mit KO, HO destillirt, HAd und  $NH(C_4H_5)_2$  giebt, während  
das Diäthyloxamid nur Oxalsäure und Aethylamin gebe.

Hofmann deutet die Verschiedenheit durch folgende  
Formeln an:



Die Sache verhält sich aber so.

Jede Oxaminsäure ist



worin Ad auch  $NHC_2H_5$ ,  $NHC_4H_5$ ,  $N(C_2H_5)_2$  und jede andere  
homologe Verbindung sein kann; HO kann durch irgend  
einen Aether ersetzt werden.

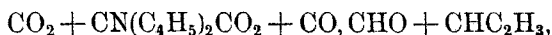
Tritt zu oxaminsaurem Aethyloxyd



noch 1 At. HAd, so entsteht

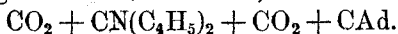
$CO_2 + CAd + CO_2 + CAd$ , d. h. 2 At. Oxamid-Aethyloxyd.

Ist aber die Oxaminsäure z. B.

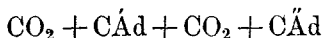




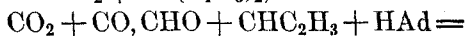
und kommt nun HAd oder eine analoge Basis hinzu, so entsteht ein geschichtetes Oxamid; bei HAd also entsteht



Kurz es entstehen bei Anwendung verschiedener Basen die verschiedensten geschichteten Oxamide



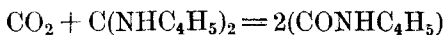
welche bei ihrer Zersetzung immer dann 2 Basen entwickeln müssen, nämlich HAd und HAd. Hofmann hatte nun aus  $\text{CO}_2 + \text{CN}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ ,



$(\text{CO}_2 + \text{CN}(\text{C}_4\text{H}_5)_2 + \text{CO}_2 + \text{CAd}) + \text{CHO} + \text{CHC}_2\text{H}_3, \text{HO}$   
das mit

$2(\text{CO}_2 + \text{CNHC}_4\text{H}_5)$  isomer ist, Oxamid erhalten, welches dann auch  $\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$  und HAd entwickeln muss, während  $2(\text{CO}_2 + \text{CNHC}_4\text{H}_5)$  nur  $\text{HNHC}_4\text{H}_5$  entwickeln kann.

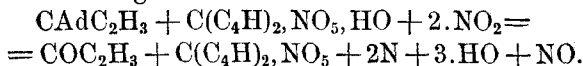
Ein gleiches Verhalten findet bei den Harnstoffen Statt.



ist isomer mit  $\text{COAd} + \text{CON}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ . Ersteres ist ein einfacher Harnstoff  $\text{CONH}(\text{C}_4\text{H}_5)$ , letzteres ein geschichteter. Ersterer giebt Aethylamin, letzterer HAd und Aethylamin.

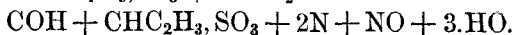
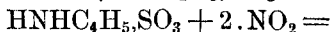
## IX.

Die Verbindung, welche Hofmann durch Zersetzung des Anilins in  $\text{NO}_5$  mit  $\text{NO}_2$  erhielt, (Chem. Soc. Quat. Journ. III, 231), und welche derselbe  $\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{NO}_4)\text{O}_2$  schreibt, ist nichts anderes, als salpetersaures Phenyl oxyd, entstanden nach der Gleichung



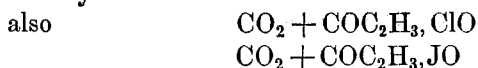
Auf dieselbe Weise muss jedes Anilinsalz mit  $\text{NO}_2$  in die entsprechende Phenyl oxydverbindung übergehen, und wahrscheinlich erfolgt diess auch bei den Amiden anderer Alkohole, die dann die Aetherverbindungen liefern werden.

So  $\text{CAdH} + \text{CHC}_2\text{H}_3, \text{SO}_3 =$



## X.

Die von Schützenberger dargestellten Verbindungen, (dies. Journ. Bd. LXXXIV, 101) essigsaures Chlor, Jod u. s. w. sind nichts anderes als essigsaures Chloroxyd, Jodoxyd u. s. w.



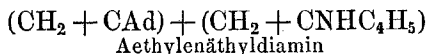
völlig entsprechend den Metalloxydverbindungen



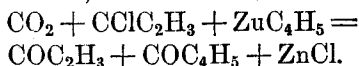
dass es auch  $\text{CO}_2 + \text{COC}_2\text{H}_3, \text{NO}$  giebt, ist nicht zu bezweifeln.

## XI.

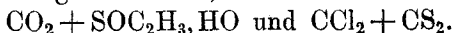
Die Bildungsweise geschichteter Verbindungen ersieht man aus der der geschichteten Glykolamide, z. B.



der geschichteten Harnstoffe, der geschichteten Oxamide, der geschichteten Acetone, z. B.

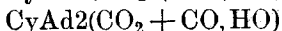
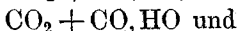
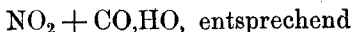


Es ist bei der gezeigten Homologie der S, N, Te und wohl auch Sn Verbindungen, welche dem Typus  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  angehören und worin O durch Kohlenwasserstoffe substituiert ist, nicht zu bezweifeln, dass auch geschichtete Verbindungen existiren, wie z. B.

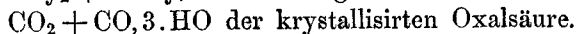
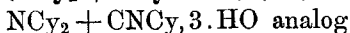
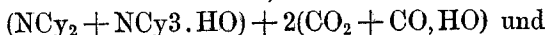


Schwefelchlorkohlenstoff ist ein solches Aceton  $\text{CSCl}$ .

Ferner hat man also wohl auch



und auch die Knallsäure gehört hierher, welche eine geschichtete substituirte Oxalsäure ist, nämlich:

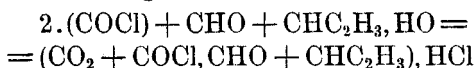


## XII.

Wenn der durch Dumas, (Ann. Pharm. X, 277, Gmelin's Handb. IV. Aufl. IV, 919) mit  $\text{COCl}$  aus Weingeist erhaltene chlorameisensaure Weinäther wirklich diese Verbindung, also



und nach der Gleichung



entstanden ist, so kann man diesen Aether ohne Zweifel durch disponirten H, z. B. mit FoH in den Ameisensäureäther, mit  $\text{ZnC}_2\text{H}_3$  in den Essigsäureäther, mit  $\text{ZnC}_4\text{H}_5$  in den Propionsäureäther überführen, und somit indirect alle die der Ameisensäure homologen Säuren in Verbindung mit Aethyloxyd darstellen, und die Säuren somit gewissermassen aus CO und COCl, und damit beweisen, dass es substituirte Kohlensäuren sind.

## XIII.

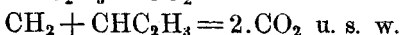
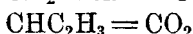
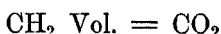
Bekanntlich nimmt die Kerntheorie an, ein Atom einer einfachen oder zusammengesetzten organischen Verbindung nehme stets ein gleiches Volum ein, nämlich 4 Vol. =  $2.\text{CO}_2$ , und sie giebt daher allen organischen Verbindungen solche Formeln, die 4 Volum entsprechen, wobei es nöthig wird, manche Formeln der Radicaltheorie zu verdoppeln.

Aus meinen Anschauungen, dass die organischen Verbindungen substituirte Kohlensäuren und Oxalsäuren etc. sind, ergibt sich nun folgendes:

Da  $\text{CH}_2$  analog  $\text{CO}_2$ , so ist auch ihr Volum gleich.

Da  $\text{CH}_2 + \text{CHC}_2\text{H}_3$ , Aethylwasserstoff analog  $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$ , zwei geschichtete Kohlensäuren sind, so ist auch ihr Volum =  $2.\text{CH}_2 = 2.\text{CO}_2$  und somit auch das aller andern homologen substituirten einfachen oder geschichteten Kohlensäuren.

Es hat



Da ferner

$\text{COH}, \text{COC}_2\text{H}_3, \text{COC}_4\text{H}_5, \text{COCl}, \text{COS}$   
 substituirte Kohlensäuren sind, ersteres die Acetone von  
 $\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}; \text{CO}_2 + \text{COC}_2\text{H}_3, \text{HO};$   
 $\text{CO}_2 + \text{COC}_4\text{H}_5, \text{HO}$  u. s. w.,  
 so muss auch ihr Volum =  $\text{CO}_2$ , doppelt genommen =  
 $2 \cdot \text{CO}_2$  sein.

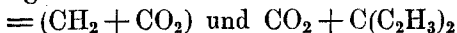
Die Aldehyde sind geschichtete doppelte Acetone mit dem Aceton  $\text{COH}$ , das durch Oxydation in  $\text{CO}_2$  übergehen kann, z. B.  $\text{COH} + \text{COC}_2\text{H}_3$ , ihr Volum ist also =  $2 \cdot \text{CO}_2$ , und auch das aller übrigen geschichteten Acetone z. B.  $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{COC}_4\text{H}_5$ , welche nicht durch Oxydation Säuren geben. Ferner muss das Volum des Harnstoffs  $\text{COAd} = \text{CO}_2$  sein, aber da den geschichteten Harnstoffen die Formel  $\text{COAd} + \text{COAd}$  zukommt, so ist auch ihr Volum =  $2 \cdot \text{COAd} = 2 \cdot \text{CO}_2$ .

Die Alkohole sind  $\text{COH} + \text{CHH}, \text{HO}$  und entsprechen in dieser Form erfahrungsgemäss 2 Vol.  $\text{CO}_2$ , so auch die Säuren  $\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$ , nicht aber ihre Anhydride und die Aether der Alkohole. Daher kommt es, dass die Anhydride und die Aether ein geringeres Volum einnehmen.

Während zwischen den Verbindungen

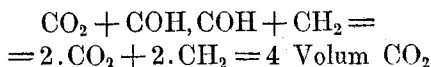


die doppelt genommen



also neutral sind, keine Contraction Statt findet, weil es nur Substitutionsproducte von  $\text{CO}_2$  und einatomige sind, findet sie dagegen in den Aethern und Anhydriden Statt. Ihr Volum ist daher kleiner als das von  $2 \cdot \text{CO}_2$ . In  $\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3$  dem Aether, doppelt genommen =  $\text{CO}_2 + \text{CH}_2 + 2(\text{CHC}_2\text{H}_3)$  ist  $\text{CO}_2$  durch  $\text{CH}_2$  neutralisirt, und es hat Contraction Statt gehabt.  $(\text{CO}_2 + \text{CH}_2)$  hat nun nur noch das Volum von  $\text{CO}_2$ , und  $2 \cdot \text{CHC}_2\text{H}_3$  haben das Volum von  $2 \cdot \text{CO}_2$ ; also sollte der Aether doppelt genommen 3 Vol.  $\text{CO}_2$  einnehmen, oder  $\frac{3}{2}$  das des Alkohols. Bekanntlich stimmt das Volum der Aether nicht gut zu 1 und nicht gut zu 2 Vol. der Alkohole. Tritt noch 2 At.  $\text{HO}$  zu obigem  $2 \cdot \text{CHC}_2\text{H}_3$ , wodurch die Alkohole entstehen, so erfolgt Con-

traction auf 3 Vol., dasselbe ist nun  $= 4$  Vol.  $\text{CO}_2$ ; dasselbe würde geschehen, wenn statt des HO eine organische Säure, d. h. ein Anhydrid einträte. Man hat so aus ameisensaurem Methyloxyd



condensirt zu 2 Volum. Demnach ist das Volum desselben  $= 1$  Volum Alkohol  $=$  ebenfalls  $2 \cdot \text{CO}_2$ .

In denjenigen Verbindungen also, in welchen wie in den Acetonen, die Neutralität nur in Folge der Werthigkeit der Bestandtheile Statt hat, findet keine Contraction Statt, wogegen da, wo sie vorkommt, man schliessen muss, dass wirkliche  $\text{CH}_2$  oder  $\text{CHH}$  und  $\text{CO}_2$  vorhanden sind, und nicht wie in  $\text{COH}$ ,  $\text{COC}_2\text{H}_3$  durch Verdopplung der Formeln angenommen.

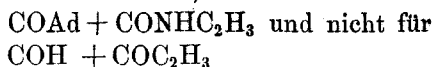
Jeder Kohlenwasserstoff, der in  $\text{CO}_2$  den H oder O substituiren kann, wie  $\text{C}_2\text{H}_3 = (\text{CH}_2 + \text{CH})$  wird in freiem Zustande das Volum  $= \text{H}$  haben  $= \frac{1}{2}$  Volum  $\text{CO}_2$ , also auch

- a)  $\text{CH}_2 + \text{CO}$  Aethylenoxyd, d. h. Glykoläther
- b)  $\text{CH}_2 + \text{CS}$  Schwefelglykol u. s. w.
- c)  $\text{CO}_2 + \text{CO}$ .

Aber nach Hinzutreten von HO zu a und c, HS zu b werden sie 1 Vol.  $\text{CO}_2$  einnehmen. 2 At. derselben nehmen also erst 2 Vol.  $\text{CO}_2$  ein, wie ein gewöhnlicher Alkohol, weshalb man mit der Dampfdichte des Glykolalkohols u. s. w. auch bisher zufrieden gewesen ist, weil man wegen des Ursprungs desselben für ein einfaches Atom  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  annahm.

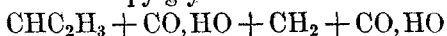
Durch ganz analoge Schlüsse findet man nun das Atom-Volum der übrigen Verbindungen meistens in Uebereinstimmung mit dem wirklichen Befunde, wenn nur ihre theoretische Zusammensetzung ermittelt ist. Man sieht daraus, dass zwar homologe Verbindungen einerlei Volum haben müssen, aber geschichtete Verbindungen es nicht mehr haben können, ausser man verdopple die Formel der ungeschichteten unnöthigerweise. Man kann den gewöhnlichen

Harnstoff  $\text{COAd}$  und  $\text{CO}_2 + \text{CAd}_2$  schreiben, ebenso das Aceton  $\text{COC}_2\text{H}_3$  auch  $\text{CO}_2 + \text{C}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ , aber für geschichtete Harnstoffe und Acetone z. B. für die Aldehyde, geht eine halb so grosse Formel nicht an, z. B. nicht für



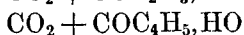
welche 2 Vol.  $\text{CO}_2$  entsprechen, wogegen kein eigentlicher Grund vorliegt,  $\text{COAd} = \text{CO}_2 + \text{CAd}_2$  zu setzen.

Ganz so verhält es sich mit den Derivaten des Oxalsäure-Typus ( $\text{CH}_2 + \text{CH}$ ). Dem Glykoloxyd, Alkohol, Amid, Schwefelglykol, kann man die einfachen öfter angeführten Formeln  $\text{CH}_2 + \text{CO}$ ,  $\text{CH}_2 + \text{CO.HO}$ ,  $\text{CH}_2 + \text{CAd}$ ,  $\text{CH}_2 + \text{CS}$ ,  $\text{CH}_2 + \text{CS.HS}$  geben, aber den geschichteten Glykolalkoholen, z. B. dem Propylglykol

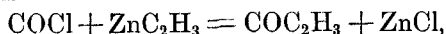


kann man die Formel nicht geben, die 1 Vol.  $\text{CO}_2$  entspricht, wie aus dem Anblicke ihrer Bestandtheile ersichtlich ist. So wird es sich zuvörderst auch mit den Homologen des S, N, Te, Sn, Pb verhalten, dann mit  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ . Aber  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{AsO}_3$ ,  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_3)_3$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3)_3$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$  müssen alle einerlei Volum haben, welches  $= \text{CO}_2$  ist, wenn das Volum  $\text{NH}_3 =$  dem 1 Vol.  $\text{CO}_2$  ist.

Auf diese Weise nun erklärt sich die Existenz gleicher Atom-Volume so vieler organischer Verbindungen. Dass man sie aber alle auf Ein gleiches Volum einfaches Atom zurückführen will, ist sicher unrichtig. Die Acetone als substituirte Kohlensäuren, der zweite Theil aller der der Ameisensäure homologen Säuren, wie hier einige folgen  
z. B.



und welche entstehen, wenn man daraus HO und die wirklichen  $\text{CO}_2$  durch  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$  entfernt, werden immer doppelt geschrieben, z. B.  $\text{COC}_2\text{H}_3 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ; allein ihre Bildungsweise ist dieser Ansicht völlig entgegen, denn so hat man aus



und  $\text{COC}_2\text{H}_3$  muss Vol.  $\text{COCl}$  haben. Es giebt keinen

Grund, für sie ein doppeltes Volum anzunehmen, wenn man ihre wahre Natur erst erkannt hat. Auch ersieht man aus  $\text{COC}_2\text{H}_3$ , dass die theoretischen Formeln organischer Verbindungen keine paare Anzahl von C und H Atomen in O haltigen Verbindungen erfordern.

---

## L.

### Ueber die Bestandtheile des Weizenklebers.

Von

Prof. Dr. H. Ritthausen.

Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen über die Bestandtheile des Weizenklebers, über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Pflanzenleims<sup>\*)</sup>, gebe ich in folgendem die Resultate, welche die weitere Untersuchung des Klebers mir geliefert hat.

Bei näherem Studium der Substanz, welche sich nach Concentration der alkoholischen Lösungen des Klebers durch Abkühlung als schleimig-flockige Materie abscheidet, die von Dumas und Cahours, wie auch von v. Bibra *Casein* genannt, von letzterem auch für identisch mit dem von Berzelius beschriebenen Mucin gehalten wurde, und für welche ich bei den bemerkenswerthen Verschiedenheiten von Casein und Legumin, den Namen Para-Casein vorzuschlagen mir erlaubte, musste ich nach mannigfachen Versuchen und Analysen die Ueberzeugung gewinnen, dass dieselbe, auch nach vollkommener Trennung vom Pflanzenleim, ein Gemenge sei mehrerer nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener Proteinkörper. Es ergab sich ferner bei Prüfung der Rohsubstanz, wie sie aus der concentrirten weingeistigen Lösung sich abscheidet, mit Jodlösung (Jod in Jodkalium) unter dem Mikroskop, dass sie

---

<sup>\*)</sup> D. Journ. LXXXV, 193, LX <sup>v</sup>VI, 257, LXXXVIII, 141.