© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

IV. Section für Physik und Chemie.

Vierte Sitzung am 9. November 1882. Vorsitzender: Hofrath Dr. Schmitt.

Herr L. Legler, Assistent an der chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege, zeigt einen bei der langsamen Oxydation des Aethyl-Aethers gewonnenen neuen Körper, sowie den Apparat, welcher zur Darstellung dieser chemischen Verbindung von ihm benutzt wurde.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung, welche zu dem neuen Körper führte, bildeten die Beobachtungen auffälliger Verunreinigungen mancher dem Licht, der Luft und der Wärme ausgesetzter Aetherproben, welche hauptsächlich in Wasserstoffsuperoxyd, Ameisensäure, Methyl- und Aethyl-Aldehyd bestanden, deren Bildung nur auf eine langsame Oxydation des Aethers zurückgeführt werden konnte.

Solche Oxydationsproducte treten in grösserer Quantität auf, sobald mit Luft gemengter Aetherdampf auf 160° erhitzt wird, oder wenn ein solches Gemenge dem Einfluss von erwärmtem Platin ausgesetzt wird. Das Platin glüht schwach weiter und die Oxydation des Aethers setzt sich fort, so lange die mit Luft gemischten Aetherdämpfe über das Platin streichen. Der Prozess ist mit einem schönen phosphorischen Leuchten begleitet, welches im Dunkeln zur Erscheinung kommt.

Diese Beobachtung ist nicht neu, schon im Jahre 1816 wurde dieselbe von Davy und Faraday gemacht. Durch Condensation der Oxydationsproducte erhält man ein wasserhelles, saures, scharf und stechend riechendes Liquidum. Dieses wurde namentlich von Böttger und Schönbein untersucht. Die Bestandtheile der Flüssigkeit sind: Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyde, Acetal und ein die Schleimhäute der Nase stark angreifender Stoff, den man Aether- oder Lampensäure benannt hat, ohne denselben jedoch rein darzustellen.

Lässt man aber diese Flüssigkeit auf einem ganz flachen Gefäss in sehr dünnen Schichten in einem gut wirkenden Exsiccator bei möglichst niederer Temperatur verdunsten, so erhält man einen Körper in schönen Prismen, welche nach einer Feststellung von Herrn Prof. Groth in Strassburg dem rhombischen System angehören. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, aus diesen Lösungen lassen sie sich wieder gewinnen. Dieselben schmelzen bei 51° C., verflüchtigen sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, und besitzen einen er-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

frischenden, nusskernartigen Geruch. Die Dämpfe der Verbindung bläuen erheblich Jodkaliumstärke. Bei schnellem Erhitzen verpufft dieselbe, auch durch Schlag zersetzt sie sich unter geringer Detonation. Gegen Säure verhält sich der neue Körper schwach basisch. Die Reaction desselben ist aber an und für sich neutral, in Folge von Selbstzersetzung nimmt er aber bald eine saure Reaction an.

Sehr interessant sind die Zersetzungsproducte, in welche der neue Körper bei der Einwirkung verschiedener Agentien umgesetzt wird, so zerfällt derselbe in wässeriger Lösung 1) mit Alkalien in Wasserstoff, viel Ameisensäure, wenig Methylaldehyd; 2) bei Zusatz von Ammoniak in Sauerstoff, viel Methylaldehyd und wenig Ameisensäure; 3) durch Bleioxyd unter Entwickelung von Knallgas. Durch die Hyperoxyde des Bleies und Mangans wird aus der wässerigen Lösung der neuen Verbindung auch Knallgas entbunden, dabei werden die Hyperoxyde reducirt und in ameisensaure Salze übergeführt. Setzt man eine ammoniakalische Bleisolution zu der wässerigen Auflösung, so fällt unter gleichzeitiger Entbindung von Sauerstoff das Blei als Bleihyperoxyd aus. Die wässerige Lösung verhält sich ganz wie Wasserstoffsuperoxyd, sobald man dieselbe mit Ammoniak versetzt und dann mit Schwefelsäure ansäuert.

Die bei der Elementaranalyse der Krystalle gewonnenen Resultate führten zu der einfachsten Formel $C_2 H_6 O_4$, die Moleculargrösse, sowie die chemische Constitution derselben konnten bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Der Vorsitzende dankt für die interessante Mittheilung und spricht die Hoffnung aus, Herr Legler möchte bald in der Lage sein, weitere Resultate über die Zusammensetzung seiner neuen Verbindung mittheilen zu können.

Hierauf referirte Dr. W. Hentschel über eine von ihm ausgeführte Untersuchung, die Synthese der Salicylsäure betreffend.

An der Hand einer Darlegung der über die Kolbe'sche Synthese der Salycilsäure vorhandenen Meinungen deutet Referent einige Zweifel an, welche bei einer vergleichenden Betrachtung derselben erwüchsen, und die es wahrscheinlich machten, dass der wirkliche Verlauf jener Synthese bisher unaufgeschlossen geblieben sei; dieselbe scheint in zwei getrennten Phasen zu verlaufen; indem zunächst als Product der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumphenylat phenylkohlensaures Natrium auftritt und dieses sich unter Wechselwirkung mit einem zweiten Molekül Phenolnatrium in basisch salicylsaures Natrium umlagert, wie das durch die beifolgenden Gleichungen zum Ausdruck gelangt:

1. $C_6 H_5 ONa + CO_2 = \begin{matrix} -OC_6 H_5 \\ CO \\ -ONa \end{matrix}$

2. $\begin{matrix} -OC_6 H_5 \\ CO \\ -ONa \end{matrix} + C_6 H_5 ONa = \begin{matrix} -ONa \\ C_6 H_4 \\ -CO-ONa \end{matrix} + C_6 H_5 OH.$

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Bis zu gewissem Grade beweisend für diese Auffassung seien folgende Thatsachen:

1. Hat Kolbe schon 1860 die Bildung von phenylkohlensaurem Salz neben Salicylsäure beobachtet;
2. bieten die Baumann'schen Untersuchungen über Phenylschwefelsäuren und Sulfonsäuren eine vollständige Parallele zu den hier gegebenen Auffassungen, eine Thatsache, die auch Baumann veranlasst hat, einen, wenn auch verfehlten Schritt, in dieser Richtung zu thun;
3. die vom Referenten ausgeführte Darstellung jenes Zwischenproductes und die Umsetzung desselben in Salicylsäure, endlich aber
4. eine Reihe von Synthesen verschiedener Salicylsäurederivate aus Phenylkohlensäureäthern, Verbindungen, welche offenbar jenem oben erwähnten Zwischenproduct entsprechen; als einfachstes Beispiel dieser Art führt Referent experimentell die Umlagerung von phenylkohlensaurem Aethyloxyd in gewöhnliches salicylsaures Natrium vor, in der Weise, dass er jenen Aether mit der äquivalenten Menge von Phenolnatrium auf 200° erhitzt, es destillirt Phenetol über und der feste Rückstand der Retorte erweist sich als salicylsaures Natrium. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}-OC_6H_5\\-OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{matrix}-OH\\-CO-ONa\end{matrix} + C_6H_5OC_2H_5.$$

Zum Schluss kündigt Referent weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand an.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis in Dresden

Jahr/Year: 1882

Band/Volume: 1882

Autor(en)/Author(s): Schmitt

Artikel/Article: IV. Section für Physik und Chemie 81-83