

**515. A. P. N. Franchimont: Darstellung von Essigsäureester.**

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 27. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Mittheilung über die Pflanzencellulose gab ich an, dass das Essigsäureanhydrid mit Hülfe von geschmolzenem Natriumacetat nicht leicht auf Cellulose reagirt und dass ich, weil ich die Wirkung des Natriumacetats als die eines schwachen wasserentziehenden Mittels betrachtete, statt desselben Schwefelsäure genommen hätte, die aber eine Spaltung der Cellulose verursachte.

Seitdem habe ich ein anderes wasserentziehendes Mittel, nämlich geschmolzenes Chlorzink, versucht und beobachtet, dass dann ein Acetylderivat der Cellulose und zwar wie die Analyse und die Acetylbestimmung zeigen das vollständig acetylrte entsteht, worüber ich in kurzem näher berichten werde.

Ich habe dieselbe Methode, (Erwärmen mit dem vierfachen Gewichte Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stückchen geschmolzenem Chlorzink), auch auf die andern Kohlehydrate und mit gutem Erfolg angewandt, denn alle geben gleich leicht vollständig reine Acetylivate.

Auf Mannit ist die Wirkung, obgleich sehr heftig auch sehr glatt, man bekommt in wenigen Minuten den aus Aether prachtvoll krystallisirenden, bei etwa 120° schmelzenden Hexacetylmanit.

Mit Glycerin war die Reaction, wahrscheinlich weil es sich nicht mit dem Anhydrid mischt, auf einmal so heftig, dass Explosion stattfand.

Die Methode scheint mir sehr empfehlenswerth, weil sie sehr rasch verläuft, also Zeit spart, weil kein Erhitzen auf hohe Temperatur nöthig ist, Umlagerungen also weniger zu befürchten sind, und weil sie reine und wie es scheint immer die höchst acetylrten Produkte liefert.

Versuche, diese Reaction auch auf andere Säureanhydride auszudehnen, sind schon vorgenommen, so wie auch eine Darstellung der Methyl- und Aethylivate mit Hülfe des Chlorzinks.

Bei günstigem Erfolg hoffe ich der Gesellschaft bald nähere Mittheilung darüber machen zu können.

Leiden, 24. October 1879.

**516. G. Bruylants: Ueber eine neue Darstellungsmethode der Jod- und Bromwasserstoffsäure.<sup>1)</sup>**

(Eingegangen am 28. October.)

Die Verwandtschaft der Halogene zum Wasserstoff nimmt ab vom Fluor bis zum Jod. Die Richtigkeit dieses Satzes, der sich auf

<sup>1)</sup> Vgl. Bulletins de l'Académie Royale des Sciences de Belgique, 2. série tome XLVII, No. 6, juin 1879.

eine grosse Zahl von Thatsachen stützt, erhellt leicht aus der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren. Während dieselbe die Fluor- und Chlorwasserstoffsäure, zu deren Darstellung sie ja benutzt wird, nicht verändert, zersetzt sie die Brom- und Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Wasser, Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung des Halogens.

Bei der Bromwasserstoffsäure verläuft diese Reaction nur theilweise und erfordert eine gewisse Wärmemenge; bei der Jodwasserstoffsäure erfolgt sie vollständig und schon bei niedrigerer Temperatur. Man kann daher diese Säuren nicht ebenso darstellen, wie die früher genannten. Zu ihrer Darstellung hat man seine Zuflucht zur Zersetzung der Phosphorverbindungen des Broms und des Jods durch Wasser genommen. Aber diese Methode, die sich bei Darstellung kleiner Mengen Säure ziemlich brauchbar erweist, bietet grosse Schwierigkeiten und sogar gewisse Gefahren in Folge der Bildung von phosphoriger Säure und von Phosphoniumjodid, wenn man einigermaßen bedeutendere Mengen dieser Körper nach derselben darstellen will. Ausserdem bleibt eine gewisse Menge dieser Säuren in Wasser gelöst, mit dem sie eine Verbindung von constantem Siedepunkt bilden, aus welcher man sie durch blosse Anwendung von Wärme nicht austreiben kann. Eine gewisse Menge Halogen kann man hierbei also, wenn nicht als verloren, so doch wenigstens als gebunden betrachten. Ferner sind die so erhaltenen Jod- und Bromwasserstoffsäure feucht und lassen sich nicht vollständig von dem beigemengtem Wasser befreien.

Ich will in dieser Notiz eine praktische und leicht ausführbare Darstellungsmethode dieser beiden Säuren beschreiben, welche ich in der letzten Zeit zu wiederholten Malen, namentlich zur Darstellung von Jodwasserstoff angewandt habe.

Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass Jod und Brom sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit gewissen organischen Substanzen verbinden und unter dem Einfluss der Wärme wieder in Form von Jod- und Bromwasserstoffsäure austreten. Der Gedanke, diese Reaction für die Darstellung der Bromwasserstoffsäure zu verwerthen, ist schon von Laurent, gelegentlich seiner denkwürdigen Arbeiten über das Naphtalin, ausgesprochen worden. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass bei der Flüchtigkeit gewisser bromirter Verbindungen dieses Kohlenwasserstoffs diese Reaction nicht praktisch ist. Später empfahlen die HH. Pellet und Champion<sup>1)</sup> zu gleichem Zweck die Einwirkung des Broms auf die Paraffine. Jedoch hat diese Methode den Nachtheil, dass dabei eine ziemlich bedeutende Menge Brom gebunden wird. Ich habe in der That nur wenig mehr

<sup>1)</sup> Pellet und Champion, Comptes rendus, 70, 620.

als die Hälfte des Broms in Form von Bromwasserstoffsäure erhalten können.

Das Studium der Einwirkung der Halogene auf das Copaivaöl brachte mich auf den Gedanken, diese Reaction zur Darstellung der Jod- und Bromwasserstoffsäure zu benutzen. Das Copaivaöl besteht aus einem Kohlenwasserstoff aus der Klasse der Terpene, welcher der Formel  $(C_5H_8)_3$  oder  $(C_5H_8)_4$  entspricht und bei  $250-255^\circ$  siedet. Man erhält es durch Destillation von Copaivabalsam mit Wasserdämpfen oder durch Erhitzen desselben in einer Retorte auf  $300^\circ$ .<sup>1)</sup> Das so gewonnene Produkt muss vorher über Chlorcalcium getrocknet werden.

Mit einer gewissen Menge Copaivaöl lässt sich fast die dreifache Gewichtsmenge Jod oder Brom in die betreffenden Wasserstoffsäuren überführen. Ich bin bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben. In eine tubulirte Retorte, die mit einem Rückflusskühler verbunden ist und 500 ccm fasst, bringt man das ätherische Oel, etwa 60 g. Am andern Ende des Kühlers befindet sich eingebogenes Glasrohr, welches die Verbindung zwischen der Retorte und einem Trockenthurm für Gase, dessen untere Abtheilung einen leichten Asbestpfropf enthält und in dessen obere Oeffnung ein Entwicklungsrohr mündet, herstellt. Man erwärmt das Oel ein wenig, löst dann nach und nach 20 g Jod auf und lässt dann die Temperatur steigen. Nach einigen Augenblicken beginnt eine reichliche und regelmässige Gasentwicklung; wenn sie abnimmt, lässt man die Retorte ein wenig erkalten und führt eine neue Menge Jod ein. Da die Reaction jetzt nicht mehr so lebhaft wie bei dem ersten Zusatz ist, so kann man eine grössere Portion eintragen. Man erhitzt wiederum und fährt mit der Operation fort, bis man 150 g Jod zugesetzt hat. Bei mehrfach wiederholten Versuchen lieferten mir 150 g Jod 145–150 g Jodwasserstoffsäure.

Der grösste Theil des Oels wird während dieser Reaction fest; ein geringer Theil verwandelt sich in Cymol und vielleicht in Dicymol. Ich behalte mir übrigens vor, später auf diese Frage zurückzukommen.

Was die Darstellung der Bromwasserstoffsäure nach dieser Methode betrifft, so verfährt man dabei fast genau ebenso, nur thut man hier gut, das Gas 2 oder 3 Trockenthürme durchstreichen zu lassen. Man muss ausserdem die Vorsicht gebrauchen, das Brom in einen Tropftrichter zu bringen und daraus langsam, Tropfen für Tropfen, 20 g zu dem Oel fliessen zu lassen und die Retorte zu erwärmen; wenn dann die Entwicklung weniger lebhaft ist, lässt man die Masse erkalten

<sup>1)</sup> Der Copaivabalsam enthält durchschnittlich 50 pCt. ätherisches Oel, es kommt indessen vor, dass der Betrag an Oel bis auf 80 pCt. steigt.

und giebt eine neue Menge Brom, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln zu. 60 g Oel und 150 g Brom gaben mir 142 g Bromwasserstoffsäure.

Löwen, October 1879.

# 517. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

(Eingegangen am 29. October.)

Schon vor 7 Jahren habe ich einige Resultate meiner Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Bildung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs mitgetheilt (diese Berichte V, 172). Ausser der Wärmetönung bei der Bildung des Stickstoffoxyduls aus seinen Elementen enthält die Mittheilung die Wärmetönungen bei der Bildung der übrigen Oxyde und Säuren durch Oxydation des Radikals NO. Um die Wärmetönung bei der Bildung dieser Körper aus den Elementen berechnen zu können, war noch die Bildungswärme der Verbindung NO zu messen. Zur Messung dieser Grösse war es nothwendig, besondere Apparate verfertigen zu lassen, und es schien mir demnach zweckmässig, die schon erreichten Resultate zu publiciren ohne diese letztgenannte Messung abzuwarten, um so mehr, weil kurz vorher viele Irrthümer sich in die Arbeiten anderer Forscher durch Benutzung älterer, ungenauer Messungen dieser Werthe eingeschlichen hatten. Als ich vor etwa 4 Jahren den noch fehlenden Werth gemessen, hatte die Publication meiner langen Reihe von Abhandlungen über die Affinitätsphänomene begonnen, und um diese nicht zu unterbrechen, wurde die Publication meiner Arbeit über die Oxyde und Säuren des Stickstoffs von Jahr zu Jahr verschoben. Vor Kurzem habe ich nun meine Untersuchung über diesen Gegenstand in den Festschriften der Universität zu Kopenhagen publicirt, und aus dieser Abhandlung entlehne ich die unten folgenden Zahlenresultate. Die Abhandlung selbst, welche eine genaue Darlegung der ganzen Untersuchung enthält, wird bald als Abschnitt XXXII meiner thermochemischen Untersuchungen erscheinen.

Für die Bildungswärme des Stickstoffoxyds habe ich einen Werth gefunden, der bedeutend von demjenigen abweicht, welchen Hr. Berthelot gefunden hat; denn während dieser Forscher die Bildungswärme des Stickoxyds zu  $-4330^{\circ}$  angiebt, habe ich

$$(N, O) = -36395^{\circ}$$

gefunden. Ich habe in der angegebenen Abhandlung genau entwickelt, dass die von Hrn. Berthelot zur Messung dieser Werthe benutzte Methode keine sicheren Resultate zu geben vermag, weil die zur Zersetzung des Ammoniumnitrits hinzugeführte Wärmemenge das 2- bis 12fache der zu messenden Reactionswärme beträgt. In meinen