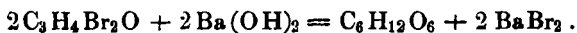


So viel aber scheint uns kaum zweifelhaft, dass das beschriebene Osazon einer Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ angehört, welche aus dem Bibromakrolein unter dem Einfluss des Baryts in folgender Weise entstehen kann:



Wir werden selbstverständlich diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholen und den Process später eingehender besprechen.

231. Christian Göttig: Ueber zwei neue Hydrate des Aetzkalis aus alkoholischer Lösung.

(Eingegangen am 1. April.)

Bisher war ein Hydrat des Kaliumhydroxyds von der Zusammensetzung $KHO + 2H_2O$ bekannt, welches aus heisser, concentrirter wässeriger Kalilösung in rhombischen Octaedern gewonnen wurde¹⁾.

Durch nachstehend beschriebene Versuche habe ich aus alkoholischer Lösung zwei neue Hydrate des Kaliumhydroxyds erhalten, die in Berührung mit Wasser ein ähnliches Verhalten zeigen, wie ich es kürzlich²⁾ bei der Verbindung $NaHO + 2H_2O$ beobachtete:

1. Aus einer sehr concentrirten Lösung von Aetzkali in hochprocentigem Alkohol scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur grosse säulenförmige Krystalle von der Zusammensetzung $2KHO + 9H_2O$ aus.

2. Lässt man eine mässig concentrirte Lösung von Aetzkali in hochprocentigem Alkohol bis etwa zur Hälfte unter einer Temperatursteigerung der Lösung auf über 110^0 versieden, so erstarrt dieselbe bei der Abkühlung zu einem dünnen Brei von sehr langen, feinen, filzigen Krystallnadeln, deren constante Zusammensetzung der Formel $2KHO + 5H_2O$ entspricht.

Zur Darstellung der ad 1. erwähnten Krystallsäulen wurde gepulvertes Kalihydrat mit 96.8 procentigem Alkohol innig verrieben und der Brei filtrirt, so dass die alkoholische Lauge ein specifisches Gewicht von 1.050—1.058 zeigte. Schon während des Filtrirens schieden sich grosse, säulenförmige Gebilde im Filtrat aus, und nach geringer Abkühlung durch kaltes Wasser erstarrte die filtrirte Lösung zu einem Krystallbrei. Bei der Analyse der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle führen die übereinstimmenden Resultate der in grösserer

¹⁾ Jahresbericht d. Chem. 1867, S. 186; Pogg. Ann. XXXIX, S. 192.

²⁾ Diese Berichte XX, 544.

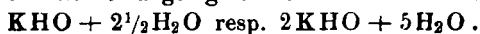
Zahl durch Titiren und durch Gewichtsanalyse ausgeführten Kalibestimmungen auf die Formel $\text{KHO} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ resp. $2\text{KHO} + 9\text{H}_2\text{O}$. Von der Ausführung einer entsprechenden Anzahl Wasserbestimmungen wurde Abstand genommen, weil das Kalihydrat, welches die letzten Wasserreste sehr fest hält, schon bei Rothglühhitze verdampft.

	Berechnet nach der Formel $\text{KHO} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden durch Gewichtsbestimmung				
		I.	II.	III.	IV.	V.
K	28.5	26.93	28.1	28.35	27.32	27.8 pCt.
H ₂ O	59.1	—	—	—	—	—

Die den vorstehenden Analysen entsprechend zusammengesetzten Krystalle schmelzen bereits unter 40°C . Im Exsiccator über Schwefelsäure gaben dieselben nach 144 Stunden 41.5 pCt. ihres Krystallwassers, entsprechend etwa 3 Molekülen, ab. Die frisch bereitete und getrocknete Substanz zeigte fast immer einen nachweisbaren Gehalt von Kohlensäure, dessen Menge nach einigen Bestimmungen zwischen 0.3 und 1.2 pCt. variierte.

Bei Berührung kleinerer Mengen der Substanz mit Wasser wurde die rotirende Bewegung auf dessen Oberfläche allerdings beobachtet, doch war dieselbe weniger energisch als bei der Verbindung $\text{NaHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ und dem in dieser Abhandlung beschriebenen zweiten Hydrat des Aetzkalis.

Das ad 2 näher bezeichnete Hydrat gewann ich mit Benutzung von 96.8procentigem Alkohol aus alkoholischen Kalilösungen, deren specifische Gewichte zwischen 0.980 und 0.985 variierten. Diese Lösungen wurden in Glascy lindern im Luftbade so lange versiedet, bis das Volumen etwa auf die Hälfte reducirt war und sich meistens schon in ganz geringer Menge eine weisse, specifisch schwerere Schicht von der gelblichen alkoholischen Lösung auf dem Boden des Gefässes abgesetzt hatte. Der Siedepunkt steigerte sich bei dieser Behandlung von etwa 95 auf 116°C . Während des Erkal tens beobachtet man bald die beginnende Ausscheidung von ausserordentlich langen, sehr dünnen Nadeln, welche sich schnell vermehren, so dass bei etwa 35°C . die Lösung zu einem dünnen Krystallbrei erstarrt. Diese Krystalle zeigen ein ausserordentlich charakteristisches Verhalten während des Trocknens, indem sie vollständig verfilzen, so dass der Habitus in annähernd trockenem Zustande mit dem der Glaswolle einige Aehnlichkeit hat. Beim vollständigen Trocknen vereinigen sich die Nadeln allmählich, vielleicht unter Aenderung der Krystallform, zu einer ganz festen, harten Masse, ohne dass die Zusammensetzung hierdurch anders zu werden scheint. Denn alle Kalibestimmungen, welche theils durch Titiren, theils durch Gewichtsanalyse ausgeführt wurden, entsprechen sowohl bei ganz frisch bereiteter, schnell getrockneter, wie auch bei abgelagerter Substanz der Formel



Bei nachstehend angeführten Resultaten sind nur die Gewichtsbestimmungen berücksichtigt.

Berechnet		Gefunden			
nach der Formel $\text{KHO} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	IV.
K	38.6	38.4	38.5	37.6	38.2 pCt.
H ₂ O	44.5	—	—	—	— »

Dieses Hydrat, welches schon unter 50° C. zu schmelzen beginnt, enthielt in frisch bereitetem Zustande meist nur Spuren von Kohlensäure. Bei der quantitativen Bestimmung der letzteren erhielt ich bei zwei Versuchen 0.2 und 0.5 pCt.

Im Exsiccator über Schwefelsäure hatte es nach 6 Tagen 25.7 pCt. Krystallwasser, entsprechend etwa $1\frac{1}{2}$ Molekülen, abgegeben, so dass die Verbindung $\text{KHO} + \text{H}_2\text{O}$ zurückblieb.

Bringt man die Substanz in frisch getrocknetem Zustande in kleinen Particelchen mit Wasser in Berührung, so rotirt sie auf dessen Oberfläche und löst sich dabei schnell auf.

Ich beabsichtige, weitere derartige Versuche auch mit anderen Substanzen auszuführen.

Berlin, den 30. März 1887.

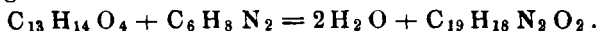
232. Ludwig Knorr: Ueber die Isomerie der aus Benzoylacetessigester und Benzalacetessigester gewonnenen Pyrazol-derivate.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit habe ich mit Herrn A. Blank in diesen Berichten XVIII, 311, 932 einige Abkömmlinge des Pyrazolkerns $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ beschrieben, welche wir bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Benzoylacetessigester und Benzalacetessigester erhalten haben.

Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin reagiren nach der Gleichung:



Benzalacetessigester und Phenylhydrazin vereinigen sich im Sinne der Gleichung:

