

ratur wegen die optische Aktivität nicht erklären könne. Es wurde deshalb in den letzten Versuchen der Druckerhitzung des stark aktiven Zylinderöls (die Vakuumfraktion 225—250° zeigte + 12° Sacchar.-°, 200 mm) aus Baku auch hierauf Rücksicht genommen.

In der berechtigten Annahme, daß die Temperatur und der Druck, bei welchen sich die Naphthene und Schmieröle, z. B. des Baku-Erdöls gebildet haben, jedenfalls bedeutend niedriger waren, als diejenige, die wir für die weitere Zersetzung der letzteren unter Abspaltung von leichten Paraffinen und von Naphthenen anwenden mußten, haben wir sämtliche Fraktionen des Zersetzungsöles (s. V. Abhandlung) auf ihre optische Aktivität geprüft. Es ergab sich dabei, daß alle bis 180° übergegangenen Öle inaktiv waren, daß aber die höher siedenden Teile, die wir im Vakuum (15 mm) fraktionierten, noch die folgende, sehr erhebliche Rechtsdrehung der einzelnen Fraktionen aufwiesen:

Fraktion (15 mm Druck): 130—150°	150—160°	160—200°
Sacchar.-°, 200-mm-Rohr: + 4	+ 4	+ 4.4
Fraktion (15 mm Druck): 200—275°	275—300°	
Sacchar.-°, 200-mm-Rohr: + 7.2	zu dunkel	

Trotzdem also diese Öle wiederholt einer vielstündigen Erhitzung auf 400° und mehr ausgesetzt waren, einer Temperatur, mit der wir im natürlichen Prozeß ja weitaus nicht zu rechnen haben, ist das optische Drehungsvermögen nicht vernichtet worden. Es kann sich also, wie ja auch schon das hohe Alter beweist, nur um einen sehr widerstandsfähigen optisch-aktiven Bestandteil des Erdöls handeln, welcher durch die von uns bei Bildung der verschiedenen Erdöltypen angenommenen Umsetzungsbedingungen nur äußerst langsam desaktiviert bzw. racemisiert wird.

Chemisches Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.

60. C. Liebermann und H. Trucksäß:

Neue Umwandlungsfälle von Allo- und Isozimtsäure.

(Eingeg. am 27. Januar 1910; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nachdem wir in unserer letzten Abhandlung¹⁾ gezeigt hatten, daß aus alkalischen Lösungen und vielfach auch aus den Salzlösungen aller drei Allo- und Isozimtsäuren, bei genauester Einhaltung aller notwendigen Vorsichtsmaßregeln, beim Ansäuern primär die 42°-Isosäure erhalten wird, hatten wir den auch schon früher und auch von anderer Seite

¹⁾ Diese Berichte 42, 4673 [1909].

geäußerten Gedanken wieder aufgegriffen, daß dann auch in den Lösungen, namentlich den wäßrigen, aller drei Säuren primär 42°-Säure enthalten und auskrystallisierbar sein sollte. Wir hatten dann auch gezeigt, daß, unter geeigneten Bedingungen und Vorsichtsmaßregeln, diese Annahme für wäßrige Lösungen experimentelle Bestätigung findet.

Aus niedrig(30—50°)siedendem Ligroin hatten wir aber bei genügender Vorsicht alle drei Säuren in einer sehr großen Zahl von Versuchen beim Umkrystallisieren stets unverändert wieder zurück-erhalten, und waren auch nicht in der Lage, eine Angabe Biilmanns zu bestätigen, nach der durch Umkrystallisieren aller drei Säuren aus Ligroin vom Sdp. 60—70° stets 58°-Säure erhalten werden sollte. Die von uns beobachtete Beständigkeit aller drei Säuren in Ligroinlösung (30—50°) konnte möglicherweise mit der mangelnden Ionenspaltung in derartigen Lösungen zusammen hängen.

Bei einer Besprechung der Resultate unserer Arbeit mit Hrn. Geheimrat van't Hoff war dieser der Ansicht, daß die Umkrystallisierbarkeit jeder der drei Säuren zu ihrer jedesmaligen Ausgangsmodifikation noch keinen schlüssigen Beweis gegen die Annahme bilde, daß in Lösung doch nur die eine Modifikation bestände. Zumal bei Anwendung der Filtration könnten bei so niedrig siedenden Lösungsmitteln durch das Verdunsten leicht Krystallkeime über den Filterrand auch jenseits des Filters Impfungen hervorrufen, aus denen sich dann der obige Effekt ergäbe. Auf den genügenden Ausschluß solcher Keime käme es vielleicht an; jedenfalls sei die genaue Aufklärung dieses Punktes für die Entscheidung der Frage nach der Polymorphie oder Isomerie der drei Säuren von ausschlaggebender Bedeutung.

Wir haben deshalb die Versuche des Umkrystallisierens aus Ligroin von neuem aufgenommen. Das Ergebnis ist, daß unter den jetzt innegehaltenen Bedingungen die 68°- und 58°-Säure auch beim Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Ligroin die 42°-Säure geben. Allerdings ist uns dies bei unseren sehr zahlreichen Versuchen keineswegs durchweg, aber doch um so häufiger geglückt, je mehr Übung wir in der Handhabung der einschlägigen Kunstgriffe erlangt hatten. Die Tatsache, daß in der überwiegenden Zahl der Fälle 42°-Säure entsteht, ist durch unsere Versuche jetzt vollkommen gesichert; gelegentliche Mißerfolge scheinen uns zufälligen Störungen zugeschrieben werden zu dürfen.

Auch diesmal haben wir wieder stets mit solchen größeren Mengen Substanz (0.3—0.4 g Substanz in jedem einzelnen Versuch) gearbeitet, daß das Auskrystallisierende in seiner Krystallform oder wenigstens in seinem charakteristischen Krystallhabitus, ferner durch

den Schmelzpunkt und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin (in der früheren Weise) nach denselben beiden Richtungen, völlig scharf festgestellt werden konnte.

Das neue Verfahren müssen wir hier schon etwas genauer beschreiben, da man zu dem gewünschten Ergebnis nur unter sorgfältigster Beobachtung aller Einzelheiten gelangt.

Das verwendete Ligroin war mehrmals so rektifiziert, daß es von 30—40° bis auf den letzten Tropfen versiedete. Das im Folgenden benutzte Gefäß besteht aus einem unten zugeschmolzenen Einschmelzrohr mit längerem dünn ausgezogenem Halse, durch welchen das zu einem engen Trichterrohr ausgezogene Ende eines Reagensglases mit einigem Spielraum so hindurchgeht, daß es beim späteren schnellen Herausziehen die Wandungen nicht zu berühren braucht. Die offene Spitze des ausgezogenen Reagensrohrs mündet etwa 1 cm über der Stelle, bis zu welcher später das Niveau der Lösung im Einschmelzrohr reichen soll. Die Lösung der Allo- (bzw. 58°-)Säure wurde in einem besonderen Kölbchen mit Rückflußkühler so bewerkstelligt, daß man die Säure, etwa 0,4 g in jedem Einzelversuch, mit der nicht ganz zum Lösen ausreichenden Menge des oben bezeichneten Ligroins 5 Minuten lang in einem auf 35° eingestellten Wasserbad sieden ließ. Durch einen über der weiten Mündung des Reagensglases angebrachten schnelllaufenden Trichter filtriert man schnell durch das Reagensglas in das schon in dem 35° warmen Wasserbad befindliche Einschmelzrohr hinein, ohne die Innenwandungen oberhalb des Flüssigkeitsniveaus zu bespritzen, bis 10—12 ccm Lösung eingefüllt sind. Dann entfernt man schnell das Reagensglas, ohne die Innenwand des Rohrhalses zu streifen, läßt bei derselben Temperatur etwa $\frac{1}{3}$ des Rohrinhalts absieden, wodurch die völlige Abspülung der inneren Rohrwand und die nötige Konzentration erreicht wird, und schmilzt das aus dem Bade genommene Rohr ohne äußere Abkühlung zu. Die Verhältnisse sind hier alle so gewählt, um Krystallkoime oder die Entstehung solcher vermeiden zu lassen und um ferner den Einwand auszuschließen, als könnte es sich hier um eine Umwandlung durch eine Überschmelzungstemperatur handeln. Das Rohr wird dann etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in Eis oder, falls hierbei keine Ausscheidung stattfindet, in eine Kältemischung von ca. — 18° gestellt. In den Fällen, bei welchen die Umwandlung mißglückte, schied sich die Allosäure schon alsbald bei der Eiskühlung und in sehr reichlicher Menge aus. Bei erfolgreicher Umwandlung begann die Ausscheidung erst in der Kältemischung. Bringt man sie in dieser zur Beendigung, so erhält man ein Haufwerk der charakteristischen, dünnen, rhombischen Blättchen der 42°-Säure: unterbricht man nach der ersten Ausscheidung die Kühlung und läßt über Nacht stehen, so erhält man oft schöne, flächenreiche Platten derselben 42°-Säure. Besonders vorsichtig muß man noch beim Öffnen des Rohrs zur Isolierung der Krystalle sein, da sie sich dabei als ganz besonders empfindlich gegen Impfung erwiesen. Wir fanden es vorteilhaft, dabei im Freien zu arbeiten und das Einschmelzrohr kurz über dem Flüssigkeitsniveau mit dem Diamanten so aufzuschneiden, daß der obere Teil sich ohne stärkere Erschütterung abheben ließ, um das etwaige Hineinfallen von Krystallkeimen zu

verhindern. Etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der in der Lösung vorhandenen Säure war auskrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 40—40.5°, nach dem Umkrystallisieren in der gewöhnlichen früheren Art bei 41.5°. In einigen Fällen wurde durch langsame, keimfreie Verdunstung der Mutterlaugen nachgewiesen, daß auch in dieser noch die 42°-Säure enthalten war.

Nach durch einige Vorversuche erlangter Übung wurden 10 Versuche mit Allo- und 4 solche mit 58°-Isosäure durchgeführt. Die ersteren 10 Versuche gaben in 2 Fällen Allosäure zurück, in 2 anderen wurden die ankrystallisierten Blättchen von anscheinender 42°-Säure beim Abfiltrieren trübe und schmolzen wieder bei 68°; die übrigen 6 Versuche lieferten die 42°-Säure. Von den 4 Fällen mit 58°-Säure lieferten 2, wohl durch Infektion, Allosäure, die beiden anderen 42°-Säure.

Diese Versuche sprechen sehr für die Präexistenz auch in Ligroinlösung von 42°-Isosäure und für die Polymorphie der drei Säuren.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

61. Alfred Stock: Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen.

6. Mitteilung¹⁾: Über das Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7 .

(Experimentell bearbeitet von Berla Hercovici.)

(Eingegangen am 31. Januar 1910.)

Das Phosphorsulfid P_4S_7 hat bisher wenig Beachtung gefunden. Mai entdeckte es 1891, als er das sog. Phosphortrisulfid, dessen Nichtexistenz jetzt erwiesen ist, darstellen wollte. Er erhitzte roten Phosphor und Schwefel im Verhältnis 2P:3S und bekam eine beim Abkühlen nicht vollständig erstarrende Masse, aus welcher er durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff bei 160° Krystalle des neuen Sulfids gewann. Dieses wurde, soviel aus der Literatur zu ersehen ist, in der Folgezeit nur noch einmal, von Helff bei seinen Arbeiten über die Molekulargröße der Phosphorsulfide (1893), untersucht. Helff isolierte es aus dem auch von Mai benutzten Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation; er fand für das Sulfid die der Formel P_4S_7 entsprechende Dampfdichte.

¹⁾ Vergl. die vorige Mitteilung über P_4S_8 , diese Berichte 43, 150 [1910]. Die dort beschriebenen Ausgangsmaterialien, Methoden und Apparate wurden auch bei dieser Untersuchung benutzt.