

Sdp.₉ 62—80°. Bei einer zweiten Destillation wurde 0.28 g Vorlauf, Sdp._{721.5} 162—165° isoliert (Siedepunkt der Buttersäure 162°).

0.2796 g Sbst. verbrauchten 28 ccm n_{10} -NaOH.

Mol.-Gew. Ber. für $(C_3H_7)CO_2H$ 88.10. Gef. 99.86.

Die bei der Titration erhaltene Lösung des Natriumsalzes lieferte beim Füllen mit Silbernitrat einen weißen krystallinischen Niederschlag, der abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Beim Versuch, ihn aus kochendem Wasser umzukrystallisieren, trat die für Oxyssäuren charakteristische Reduktion unter Silberabscheidung ein. Der Vorlauf enthielt demnach, wie auch aus der Titration hervorgeht, neben Buttersäure noch das Lacton einer Oxyssäure.

Zum schärferen Nachweis der Buttersäure wurde der vom Vorlauf abgetrennte Rest des Reaktionsprodukts in wäßriger Lösung genau mit Barytwasser neutralisiert, im Vakuum eingedampft, das Bariumbutyrat durch einmaliges Ausziehen mit warmem absolutem Alkohol¹⁾ und Ausfällen mit Äther isoliert und nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank mit Schwefelsäure abgeraucht:

0.1502 g Sbst.: 0.1116 g $BaSO_4$.

$C_8H_{14}O_4Ba$. Ber. Ba 44.10. Gef. Ba 43.72.

Bei weiteren alkoholischen Auszügen nahm der Bariumgehalt dauernd ab (bei II wurden 43.56% Ba gefunden), die Isolierung von reinem Bariumsalz einer Oxyssäure gelang nicht.

278. A. Kailan: Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitro-benzaldehyd in *o*-Nitro-benzoesäure. 2. Erwiderung an die HHrn. Fritz Weigert und Ludwig Kummerer.

(Eingegangen am 16. Juni 1913.)

In ihrer ersten unter obigem Titel in diesen Berichten erschienenen Abhandlung²⁾ bemerken die HHrn. Weigert und Kummerer, »daß bei Verwendung von Phenolphthalein der Farbenumschlag in den acetonischen Lösungen (der *o*-Nitroso-benzoesäure) sehr unscharf ist«, und sprechen dann sogar von einem »Versagen« der Titrationsmethode, dessen Ursache wahrscheinlich »in der bei Nitrosoderivaten häufig beobachteten Polymerisation zu suchen« sei und auf Grund dessen sie die quantitative Bedeutung meiner Titrationsresultate in Abrede stellen. Darauf habe ich gezeigt³⁾, daß sich die *o*-Nitroso-benzoesäure in wäßriger, alkoholischer und acetonischer Lösung mit

¹⁾ E. Luck, Fr. 10, 185 [1871].

²⁾ B. 46, 1209 [1913]. ³⁾ B. 46, 1629 [1913].

Phenolphthalein als Indicator vollkommen scharf und richtig titrieren läßt und daher von einem Versagen dieser Analysenmethode, hervorgerufen durch eine angebliche Polymerisation, gar keine Rede sein könne.

Nunmehr¹⁾ geben die HHrn. Weigert und Kummerer zwar die Richtigkeit dieses meines Befundes zu und sprechen nicht mehr von einer Polymerisation und einem Versagen dieser Analysenmethode im allgemeinen, behaupten aber jetzt, »daß sich geringe Mengen der Säure, besonders wenn gleichzeitig größere Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd zugegen sind, nicht mehr genügend scharf mit Phenolphthalein als Indicator bestimmen ließen«. Davon war in der ersten Abhandlung²⁾ nichts erwähnt worden. Indessen läßt sich unschwer zeigen, daß diese Bemerkung der genannten Autoren ebenso wenig wie deren eben erwähnte frühere einer genaueren Nachprüfung standhält.

Zunächst sei erwähnt, daß der Unterschied zwischen den bei meinen Beleganalysen und den bei meinen Versuchen titrierten Säuremengen kein so außerordentlich groß war, wie man etwa nach der vorliegenden Erwiderung der HHrn. Weigert und Kummerer vermuten könnte. Denn bei den Beleganalysen ging der Verbrauch an alkoholischer Lauge bis auf 1.55 ccm (ber. 1.53 ccm) herab, bei meinen Versuchen aber erreichte er bisweilen 1 ccm und darüber einer etwa gleich starken Lauge.

Doch bleibt die Übereinstimmung mit der Theorie auch noch bei wesentlich kleineren Säuremengen sowohl in Alkohol als auch in Aceton auch in Gegenwart eines relativ sehr großen Überschusses von *o*-Nitrobenzaldehyd, entgegen der Behauptung von Weigert und Kummerer, genügend scharf, wie die nachstehenden Versuche lehren:

0.0468 g nach der Methode von Ciamician und Silber dargestellter *o*-Nitroso-benzoesäure wurden in neutralisiertem Alkohol gelöst und mit solchem auf 40.10 ccm aufgefüllt; von dieser Lösung verbrauchten 10.04 ccm mit Phenolphthalein als Indicator von einer 0.0730-normalen alkoholischen Lauge 1.06 ccm³⁾ (ber. 1.06 ccm); 4.97 ccm der gleichen Lösung verbrauchten 0.54 ccm (ber. 0.53).

1.45 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden in neutralisiertem Alkohol gelöst und mit solchem auf 40 ccm aufgefüllt; 10 ccm dieser Lösung verbrauchten mit Phenolphthalein als Indicator bis zur Rötung 0.08 ccm obiger Lauge. Von dieser Lösung wurden 10 ccm mit 10.04 ccm der *o*-Nitrosobenzoesäure-Lösung vermischt und mit der gleichen Lauge titriert; sie verbrauchten 1.13 ccm (ber. 1.06 ccm + 0.08 ccm = 1.14 ccm). Das Verhältnis der Konzentration der *o*-Nitrosobenzoesäure zu der des *o*-Nitrobenzaldehydes betrug dabei etwa 1 : 30.

4.97 ccm der gleichen Säurelösung mit 20 ccm der Aldehydlösung vermischt, verbrauchten 0.64 ccm (ber. 0.53 ccm + 0.16 ccm = 0.69 ccm); Verhältnis der Säure- zur Aldehyd-Konzentration ca. 1 : 120.

¹⁾ B. 46, 1884 [1913].

²⁾ B. 46, 1209 [1913].

³⁾ Es wurde stets bis zur schwachen Rötung titriert; vergl. darüber meine Bemerkung in der ersten Erwiderung.

0.0331 g *o*-Nitrosobenzoesäure wurden in kurz vorher neutralisiertem Aceton suspendiert und mit solchem auf 65.15 ccm aufgefüllt; 10.04 ccm dieser Suspension verbrauchten 0.50 ccm Lauge (ber. 0.46 ccm).

1.00 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden in kurz vorher neutralisiertem Aceton gelöst und mit solchem auf 40 ccm aufgefüllt; 10 ccm dieser Lösung verbrauchten 0.08 ccm Lauge bis zur schwachen Rötung mit Phenolphthalein als Indicator; 10 ccm dieser Lösung mit 10.04 ccm der obigen Suspension von *o*-Nitrosobenzoesäure in Aceton vermischt verbrauchten an Lauge 0.57 ccm (ber. 0.46 ccm + 0.08 ccm = 0.54 ccm); Verhältnis der Säure¹⁾ zur Aldehyd-Konzentration etwa 1 : 50.

20.08 ccm einer Lösung von *o*-Nitrosobenzoesäure in Aceton verbrauchten 0.54 ccm Lauge; wurde die gleiche Menge vorher mit 10 ccm der erwähnten Aldehyd-Lösung in Aceton vermischt, so betrug der Verbrauch 0.61 ccm (ber. 0.54 + 0.08 ccm = 0.62 ccm); Verhältnis der Säure zur Aldehyd-Konzentration etwa 1 : 40.

10.04 ccm der obigen acetonischen *o*-Nitrosobenzoesäure-Lösung, vermischt mit 10 ccm der acetonischen Aldehyd-Lösung verbrauchten 0.33 ccm (ber. 0.27 ccm + 0.08 ccm = 0.35 ccm); Verhältnis der Säure- zur Aldehyd-Konzentration etwa 1 : 80.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist also durchweg eine sehr befriedigende auch bei sehr geringen Säuremengen und von dem von den HHrn. Weigert und Kummerer behaupteten schädigenden Einfluß des *o*-Nitrobenzaldehyds auf die Schärfe der Titration ist auch bei relativ sehr großen Aldehydmengen nichts zu bemerken.

Die Abweichung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten erreicht nur in einem einzigen Falle 0.05 ccm (0.64 gef., 0.69 ber.), in allen anderen Fällen ist sie weit geringer. Bei der auch von Weigert und Kummerer erwähnten nicht sehr guten Reproduzierbarkeit photochemischer Messungen ist die Genauigkeit also selbst bei so geringen Mengen — und daher auch bei solchen, wie sie im Durchschnitte bei meinen Versuchen zur Bestimmung gelangten — noch ausreichend, zeigt doch z. B. auch die Zusammenstellung der Tab. 2 der Resultate der HHrn. Weigert und Kummerer prozentische Abweichungen von etwa der gleichen Größe wie der obige maximale Fehler (0.087 und 0.080).

Es sind somit meine Resultate in jenen Punkten, wo überhaupt eine quantitative Darstellung beabsichtigt war, ebensowenig als »halb-quantitative« zu bezeichnen, wie die von Weigert und Kummerer.

Übrigens habe ich in meiner Erwiderung nicht »zugegeben«, daß meine Versuche lediglich (also in allen besprochenen Punkten) als eine qualitative Darstellung der Erscheinung anzusehen seien, jedenfalls diesbezüglich nichts andres gesagt als sich bereits aus meiner Arbeit selbst ergab. Ich habe vielmehr in der Erwiderung einerseits die Punkte hervorgehoben, bei denen, wie schon aus der Versuchsanordnung hervorging, bloß eine qualitative Beant-

¹⁾ Falls auch die anfangs suspendierte Menge als gelöst gerechnet wird.

wortung der aufgeworfenen Fragen beabsichtigt war, andererseits gezeigt, daß auch in den andren Fällen die beanstandeten Nichtberücksichtigung von durch die Titration entstandenen Verunreinigungen usw. auf das Resultat ohne Einfluß war.

Die Untersuchung der HHrn. Weigert und Kummerer habe ich keineswegs nur als eine Bestätigung und Wiederholung der meinigen aufgefaßt, sondern bloß von einer Bestätigung in einigen Punkten — soweit dies überhaupt bei der Verschiedenheit der Versuchsanordnung usw. möglich war — gesprochen, womit ich natürlich nicht behaupten wollte, die Arbeit der beiden Autoren enthalte gar nichts Neues.

Das Entfernungsgesetz habe ich angenähert¹⁾ bestätigt gefunden, eine genaue Übereinstimmung, wie dort ausdrücklich bemerkt, nach der Versuchsanordnung gar nicht erwartet; angenähert gilt aber das Gesetz auch nach Weigert und Kummerer, so daß hier keine Widerlegung meines Befundes vorliegt.

Die Bemerkung der HHrn. Weigert und Kummerer: Die Proportionalität zwischen Bestrahlungszeit und Umsatz ist eine Konsequenz der Tatsache der geringen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des *o*-Nitrobenzaldehyds, ist in dieser allgemeinen Fassung jedenfalls nicht richtig.

Denn einerseits war es möglich, daß trotz geringer Abhängigkeit von der Konzentration doch keine Proportionalität zwischen Bestrahlungszeit und Umsatz bestand, wie dies z. B. bei der Zersetzung von Jodidlösungen im ultravioletten Lichte — auch bei Gegenwart von Säure — der Fall ist²⁾, andererseits konnte, wenn der relative Umsatz nicht groß war — was ja bei den meisten Versuchen von Weigert und Kummerer und von mir zutrifft —, trotz vorhandener Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration, sich doch innerhalb der Versuchsfehler der Umsatz der Bestrahlungszeit proportional erweisen.

Man kann daher höchstens umgekehrt sagen: Die geringe Abhängigkeit von der Konzentration ist eine Konsequenz der auch bei fortgeschrittenerer Reaktion beobachteten Proportionalität zwischen Bestrahlungszeit und Umsatz. Dies gilt aber natürlich auch nur für solche Reaktionen, bei denen kein positiver Katalysator entsteht. Jedenfalls mußten beide Tatsachen geprüft und für sich erwähnt werden, wie dies sowohl von mir als auch ganz richtig von Weigert und Kummerer geschehen ist.

Die Bemerkung der HHrn. Weigert und Kummerer, daß in alkoholischen Lösungen »eine teilweise Veresterung der entstehenden Säure« eintrete³⁾, konnte doch gar nicht anders als wörtlich aufgefaßt werden, das heißt also, daß die beiden Autoren damit sagen wollten, die *o*-Nitroso-

¹⁾ Es ist nur von einer »eher« langsameren Abnahme die Rede.

²⁾ Wie ich kürzlich (»Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte«, Wiener Sitz.-Ber. **122**, IIa [1913] im Druck) zeigen konnte, wohl hauptsächlich bedingt durch den Verbrauch des gelösten Luftsauerstoffs.

³⁾ B. **46**, 1208 [1913].

benzoesäure werde bei der Reaktion teilweise verestert. Ich habe daher gezeigt, daß dies unter meinen Versuchsbedingungen ebenso wenig der Fall war wie unter denen von Ciamician und Silber nach den Angaben dieser beiden Forscher — und daß der unter meinen Versuchsbedingungen etwa vorhandene Ester nur direkt aus dem Aldehyd, ohne intermediäre Bildung der *o*-Nitrosobenzoessäure entstanden sein konnte. Daher ging es nicht an, von einer Veresterung der Säure zu sprechen, vielmehr mußte es sich bei der Esterbildung um eine ganz andere Reaktion handeln. Da nunmehr die HHrn. Weigert und Kummerer ausdrücklich erklären, seit jeher dieser meiner Ansicht gewesen zu sein, ist diese Frage ja erledigt.

Bei meinen Versuchen im ultravioletten Lichte wurde, wie ich schon in meiner ersten Erwiderung bemerkte, nur der Einfluß des Mediums (Alkohol, Benzol) auf die gleiche Reaktion — die Säurebildung — bestimmt. Dagegen habe ich bei meinen Versuchen über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung¹⁾ auf alkoholische *o*-Nitrobenzaldehyd-Lösungen auch die Frage der Esterbildung berührt und festgestellt, daß die schließlich insgesamt etwa vorhandene Estermenge nicht größer gewesen sein konnte als etwa die Menge der damals noch vorhandenen Säure. Da von dieser aber während der Versuchsdauer von einem Monat bei 25° schon ein Teil verestert worden sein mochte, dürfte in der durchdringenden Radiumstrahlung die Säurebildung die zweite Reaktion, die Esterbildung aus dem Aldehyd, wohl überwiegen, also die Hauptreaktion darstellen.

Wien, am 15. Juni 1913.

279. H. Killian: Neues über den Antiaris-Saft.

[Aus der Mediz. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 23. Juni 1913.)

Durch die gütige Vermittlung von Hrn. Direktor Koningsberger (Botan. Garten in Buitenzorg) erhielt ich neuerdings 14 kg Antiaris-Saft, stammend aus Mittelborneo, und für den Transport konserviert durch Zusatz von Chloroform. Für meinen Hauptzweck — die weitere Erforschung von α - und β -Antiarin — brachte mir zwar das Material eine große Enttäuschung: Trotz sorgfältigster Arbeit konnte ich daraus nur 14 g (0.1 %) kryst. Glykosid und zwar nur β -Antiarin gewinnen, während mir früher 11 kg Saft 21.5 g α -Antiarin und 45 g β -Antiarin (zusammen 0.6 %) geliefert hatten²⁾. Nach anderer Richtung aber ergaben sich interessante neue Resultate:

¹⁾ Wiener Sitz.-Ber. 121, IIa, 1388 [1912].

²⁾ B. 43, 3576 [1910].