

Spaltung des Sulfo-carbanilids in Phenylsenföl und Anilin ein, auf welches das Anhydrid dann in bekannter Weise wirkte.

Die Untersuchung über Einwirkung der Anhydride und Chloride zweibasischer Säuren auf Harnstoffe setze ich fort und hoffe binnen Kurzem weitere Mittheilungen machen zu können.

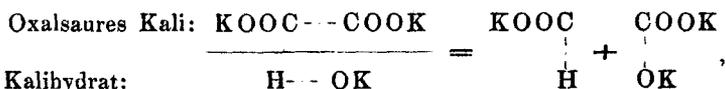
Schliesslich nehme ich Gelegenheit bezüglich meiner Notiz „Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs“ (Diese Ber. VI, S. 755) berichtigend zu erwähnen, dass es mir nicht gelungen ist, durch Entschweflung mittelst Bleioxyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Anilin oder Ammoniak aus dem Benzoylsulfoharnstoff diesem Körper nahe stehende Produkte zu erhalten. Die früher erwähnte Base erwies sich als Guanidin, welche sich gleichzeitig mit Benzoëssäure gebildet hatte.

### 304. J. H. van t Hoff: Ueber eine neue Synthese der Propionsäure.

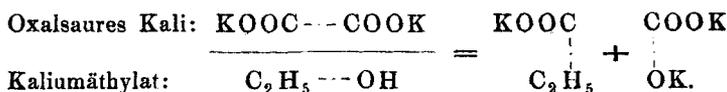
(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 8. August.)

Die einbasischen Säuren aus der Reihe der Essigsäure können bekanntlich in mehrfacher Weise synthetisch dargestellt werden: zunächst aus den Cyaniden der Alkoholradikale, dann durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Verbindungen dieser Radikale mit Alkalimetallen und endlich durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalihydrat, resp. auf Aethylate. Da die Oxalsäure beim Erhitzen ihrer Salze mit Kalihydrat leicht Ameisensäure erzeugt:



so lag der Gedanke nahe, dass beim Ersetzen des Kalihydrats durch Aethylat Propionsäure müsse gebildet werden:



Dieser Gedanke hat mich veranlasst oxalsaures Kali mit trockenem Natriumäthylat der Einwirkung der Hitze auszusetzen. Es destilliren ölförmige Produkte über, die bis jetzt nicht näher untersucht worden sind, die aber acetonartige Körper zu enthalten scheinen. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und abdestillirt. Das stark saure Destillat, in welchem leicht Ameisensäure nachgewiesen werden konnte, zeigte ausserdem den Geruch der Propionsäure. Es wurde neutralisirt, zur Trockne gebracht und dann durch Doppelersetzung ein Silbersalz dargestellt.

Dieses wurde mit Wasser gekocht, um die Ameisensäure zu zerstören, und dann abfiltrirt. Die Lösung setzte beim Stehen kleine Warzen eines Silbersalzes ab, in welchem 59.9 pCt. Silber gefunden wurden; propionsaures Silber verlangt 59.7 pCt. Vermuthlich werden andere Säuren aus der Reihe der Essigsäure sich in derselben Weise darstellen lassen. Unter den Produkten der Einwirkung von oxalsaurem Kali auf Phenolkalium konnte ich keine Benzoësäure auffinden.

Die eben beschriebenen Versuche sind u. A. durch die Angabe Pfankuch's<sup>1)</sup> veranlasst worden. Beim Schmelzen von benzoesaurem Salz mit Phenolkali entstehe Diphenyl, beim Erhitzen von essigsaurer Kali mit Phenolkali Toluol und beim Erhitzen von benzoesaurem Salz mit Natriumäthylat Aethylbenzol. Ich habe diese Versuche wiederholt und dabei möglichst genau nach Pfankuch's Angaben gearbeitet. Bei der ersten Reaktion erhielt ich allerdings etwas Diphenyl; aber aus den Produkten der beiden anderen Reaktionen konnte ich, obgleich ich mit ziemlich grossen Mengen von Material arbeitete und die Versuchsbedingungen mehrfach händerte, weder Toluol noch Aethylbenzol abscheiden.

### 305. W. Spring: Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren.

(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé.)

(Eingegangen am 8. August.)

Eine der Hauptaufgaben chemischer Forschung ist dermalen die Ermittlung der Struktur der Moleküle, d. h. der Art der Verkettung der sie zusammensetzenden Atome. Derartige Studien haben für eine grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen bereits zu befriedigenden Resultaten geführt; in der unorganischen Chemie dagegen herrscht in Betreff der Constitution zahlreicher Körpergruppen noch völliges Dunkel. Selbst für die Sauerstoffsäuren des Schwefels, oder wenigstens für die complicirteren derselben, ist die Struktur noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Die von Gerhardt eingeführte Typentheorie leitete die Schwefelsäure, mit Annahme des Radikals  $\text{SO}_2$ , von dem verdoppelten Wassertypus ab, und schon Gerhardt nahm dasselbe Radical in zahlreichen organischen Abkömmlingen der Schwefelsäure an, während er die schweflige Säure mit  $\text{SO}$  als Radical schrieb. In ihrer weiteren Entwicklung (Odling, Kekulé) betrachtete die Typentheorie auch die schweflige Säure und die unterschweflige Säure als Verbindungen des Radikals  $\text{SO}_2$ , indem sie dieselbe von gemischten Typen ableitete. Kekulé und Linnemann zeigten dann, dass auch die

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Ch. (N. F.) VI, 97.