

## 187. V. von Richter, aus St. Petersburg am 17. October 1869.

Aus der letzten Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 2./14. October habe ich Ihnen nur wenig zu berichten; es ist jetzt für chemische Publicationen die todte Saison, da die wenigen Sommermonate von der Mehrzahl der russischen Chemiker benutzt werden. Hr. N. Zinin vervollständigte eine in der vorigen Sitzung gemachte Mittheilung. Er hatte gefunden, dass das Benzimid von Laurent  $C^{23}H^{18}N^2O^2$ , welches durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Bittermandelöl entsteht, beim Erhitzen auf  $160^0 - 180^0$  C. in Bittermandelöl und ein Amid zerfällt:  $C^{23}H^{18}O^2N^2 + H^2O = C^7H^6O + C^{16}H^{14}O^2N^2$ . Er theilte nun mit, dass der stickstoffhaltige Körper das Imid der Formobenzilsäure (Mandelsäure) sei.

Hr. F. Wreden hat verschiedene Versuche zur Darstellung der Bromcamphersäure angestellt. Durch Erhitzen von trockener Camphersäure mit Brom auf  $120^0$  C. erhielt er Monobromcamphersäure-anhydrid  $C^{10}H^{13}BrO^3$ . Ergiebiger (50%) erhielt er dieses Bromid durch Erhitzen des Anhydrids mit Brom; zuerst addirt sich das Brom an, bei weiterem Erhitzen spaltet sich Bromwasserstoff ab, welcher beim Oeffnen der Röhre entweicht. Das bromirte Anhydrid wurde aus warmem Alkohol umkrystallisirt; es fängt bei  $60^0$  C. an zu sublimiren unter theilweiser Zersetzung. In Wasser, kaltem Alkohol und Aether ist es fast unlöslich. Beim Kochen dieses Bromanhydrides mit Wasser erhielt Hr. Wreden eine Säure  $C^{10}H^{14}O^4$ . Diese Säure ist ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol und kochendem Wasser; aus der wässrigen Lösung krystallisirt sie in federartig vereinigten Nadeln. Sie fängt bei  $110^0$  C. an zu sublimiren und schmilzt bei  $201^0$  C., Erstarrungspunkt bei  $197^0$  C. Bei längerem Erhitzen auf  $200^0$  C. zersetzt sich die Säure und der Schmelzpunkt wird erniedrigt. Das Blei- und Kupfersalz lösen sich in kochendem Wasser und krystallisiren beim Erkalten, das Natriumsalz bildet einen zerfließlichen Syrup. Das Calcium- und Cadmiumsalz sind in Wasser leicht löslich, letzteres krystallisirt in Nadeln beim Versetzen der Lösung mit Alkohol.

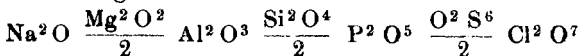
Hr. A. Borodin theilte mit, dass durch Erhitzen von Valerian- und Oenanthaldehyd in zugeschmolzenen Röhren bis gegen  $240^0$  C. direct Condensationsproducte erhalten werden. Die Reaction geht ganz glatt vor sich; es bildet sich Wasser und findet keine Verharzung statt; beim Oeffnen der Röhren ist kein Druck wahrnehmbar. Aus den Valerianaldehyd wurden so durch Fractioniren zwei ölarartige Flüssigkeiten abgeschieden — die eine bei  $195 - 200^0$  C., die andere bei  $180 - 200^0$  siedend. Aus den Analysen ergab sich, dass ersteres Product einer Condensation von zwei Molecülen Aldehyd unter Austritt von einem Mol. Wasser entspricht; das höher siedende Product

schien ein Polymeres des ersteren zu sein. Gleiche Condensationsproducte hat Hr. Borodin durch Erhitzen der Schwefeligsäureverbindungen beider genannten Aldehyde mit Kalilauge erhalten.

Hr. D. Mendelejeff machte auf einige interessante Verhältnisse aufmerksam, die aus dem von ihm aufgestellten Systeme der chemischen Elemente hervorgehen (vergl. Zeitschrift f. Chemie, Band V, 405). Von der Ansicht ausgehend, dass die Atomgewichte das wahrhaft Beständige im Wesen der Elemente ausmachen, hält Hr. Mendelejeff dafür, dass die Grösse der Atomgewichte die wahre Basis für die Klassificirung der Elemente abgebe. Die Unvollständigkeit der bekannten Elemente lässt bis jetzt noch manche verschiedene Gruppierungen zulässig erscheinen, doch glaubt Hr. Mendelejeff, dass das Prinzip auf thatsächlichen Grundlagen beruhe. Eine derartige Gruppierung der Elemente nach der Grösse der Atomgewichte ist folgende (ich gebe sie hier nur theilweise):

Li	Be	B	C	N	O	Fl
7	9,4	11	12	14	16 <sup>*</sup>	19
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
23	24	27,4	28	31	32	35
. . . . .						
Ag	Cd	Ur	Sw	Sb	Te	J
108	112	116	118	122	122	127

Es ergeben sich aus dieser Gruppierung viele interessante Beziehungen der Elemente; so drücken die horizontalen Reihen ein Steigen und Fallen der Werthigkeit der Elemente aus. Hr. Mendelejeff zeigte nun, dass diese Anordnung der Elemente ebenfalls die Gesetzmässigkeit ausdrücke für die Anzahl der Sauerstoffatome, die sich mit den Elementen zu säurebildenden Oxyden zu vereinigen im Stande ist. Es ist dies aus folgender Reihe ersichtlich:



Während man sonst keine Anhaltspunkte hatte für das Maximum der möglichen Sauerstoffaddition, und es sehr auffallend erschien, dass Verbindungen mit dem höchsten Sauerstoffgehalt häufig die beständigsten sind (wie die Ueberchlorsäure) — giebt die angeführte Reihe eine erste Erklärung für diese Verhältnisse. Ich glaube, dass diese interessanten Formulierungen nicht verfehlen werden, Ihre Aufmerksamkeit zu erregen.

Hr. N. Tawildarow hat aus reinem Isoxylyl Xylidin dargestellt. Das Isoxylyl war aus Steinkohlentheerxylyl durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure abgeschieden. Das Nitroisoxylol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das gebildete Xylidin nach dem Uebersättigen mit Kalilauge im Dampfströme überdestillirt. Das salzsaure Salz wurde nochmals mit Kalilauge destillirt. Das so gewon-

nene Xylidin ist eine farblose, mit der Zeit sich bräunende Flüssigkeit; siedet bei  $216^{\circ}\text{C}$ ., specif. Gew. 0,985 bei  $18,5^{\circ}\text{C}$ . Das oxalsaure Salz, durch Vermischen der aetherischen Lösung des Xylidins mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure gewonnen, bildet deutliche Krystalle. 100 Theile Wasser von  $21,5^{\circ}\text{C}$ . lösen davon 3,846 Theile. Beim Destilliren des Xylidins hinterblieb eine feste Masse, aus welcher durch fractionirtes Destilliren ein bei  $235\text{—}245^{\circ}\text{C}$ . siedender fester Körper abgeschieden wurde. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt erhielt man einen krystallinischen Körper, der bei  $89^{\circ}\text{C}$ . schmolz und alle Eigenschaften einer Base zeigte. Auffallender Weise ist die Base chlorhaltig. Mehrere Analysen ergaben für die Chlorwasserstoffverbindung die Formel  $\text{N}(\text{C}^8\text{H}^8\text{Cl})^3.\text{HCl}$ ; dieselbe krystallisirt in Nadeln. Aus 100 Gr. Xylidin wurden von diesem Körper nur 2—3 Gr. gewonnen.

### 188. Ch. Friedel, aus Paris den 23. October 1869.

Ich habe die Ehre, Ihnen einen kurzen Bericht über diejenigen chemische Arbeiten abzustatten, welche während der Ferien Ihrer Gesellschaft der hiesigen Academie der Wissenschaften vorgelegt worden sind.

#### Sitzung vom 26. Juli.

Die HH. Caventon und Willm veröffentlichen die Einzelheiten aus ihren Untersuchungen über die Oxydation des Cinchonins durch übermangansaures Kali, welche schon früher der chemischen Gesellschaft angezeigt worden sind. Sie liessen das Permanganat bis zu dem Augenblick, wo die Entfärbung langsam eintritt und erst nach einigen Minuten sich zeigt, einwirken und erhielten: 1) eine indifferente Verbindung, welche sich mit Basen und Säuren vereinigt und welche sie Cinchotenin genannt haben. 2) eine gut crystallisirte Säure: Carboxycinchoninsäure. 3) eine Substanz, welche das weinsaure Kupferkali reducirt.

Ausserdem haben diese Herren eine besondere vom Cinchonin unterschiedene Base erhalten, deren Formel sich von der des letzteren Alkaloids nur durch einen Mehrgehalt von 2 H unterscheidet. Sie haben diese Base Hydrocinchonin genannt. Das angewandte Cinchonin enthielt im Mittel  $77,74\frac{1}{2}\%$  C und  $7,75\frac{1}{2}\%$  H; das Hydrocinchonin enthielt C =  $77,39\frac{1}{2}\%$  und H =  $8,37\frac{1}{2}\%$ . Es ist wahrscheinlich, dass diese letztere Verbindung fertig gebildet in der Chinarinde vorkommt. Das übermangansaure Kali wirkt nur sehr träge auf sie ein; im übrigen nähern sich ihre Eigenschaften denen des Cinchonins sehr; ihr gut crystallisirtes Doppelsalz mit Platinchlorid hat die Zusammensetzung  $\text{C}^{20}\text{H}^{26}\text{N}^2\text{O}.\text{PtCl}^6\text{H}^2$ ; ihr Schmelzpunkt liegt bei  $268^{\circ}$  (der des