

weisser Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung Hr. Sestini durch $(\text{SnO}_4\text{H}_4)_9(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) + 9\text{H}_2\text{O}$ ausdrückt.

In einer gemeinschaftlich mit Rossi ausgeführten, in den Compt. rend. LXVIII, S. 1561 veröffentlichten Arbeit hat Ihr Berichterstatter den bis dahin unbekannt normalen primären Butylalkohol aus Gährungsbuttersäure dargestellt. Die Mittheilung schliesst mit der Ankündigung ähnlicher für den Propylalkohol erhaltenen Resultate und mit der Bemerkung, dass die angewandte Methode zur Darstellung der normalen Alkohole eine allgemeine sei.

Hr. A. Rossi hat nun in meinem Laboratorium seine Arbeit über den Propylalkohol beendet. Die Darstellung geschah genau in derselben Weise wie oben die des Butylalkohols. Ein Gemenge von propionsaurem mit ameisensaurem Kalk lieferte bei der trocknen Destillation den Propionaldehyd, der hierauf durch gleichzeitige Einwirkung von Natriumamalgam und Schwefelsäure in Propylalkohol verwandelt wurde. Der Propylalkohol ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und siedet bei $96-97^\circ$. Bei der Oxydation liefert er Propionsäure. Brompropyl siedet bei $70-71^\circ$, Jodpropyl bei 102° , Propylacetat bei 100° , Propionaldehyd bei $49-50^\circ$. Auch Cyanpropyl wurde dargestellt und nachgewiesen, dass es mit Kali Gährungsbuttersäure liefert.

Es ist kein Zweifel, dass dieser aus Aethylalkohol, Cyanäthyl, Propionsäure dargestellte Alkohol normaler Propylalkohol ist. Dennoch glaube ich nicht, dass man ihn ohne weiteres als identisch mit Gährungspropylalkohol betrachten darf. Letzterer ist nämlich nach Chancel optisch activ, der synthetisch erhaltene ist es höchst wahrscheinlich nicht. Dieser Unterschied mag vielleicht die Ursache der verschiedenen Eigenschaften sein, welche Chancel und Rossi am Propionaldehyd beobachtet haben.

29. V. von Richter, aus St. Petersburg, den 10./22. Januar.

Aus den Sitzungen der Chemischen Gesellschaft vom 4./16. December 1869 und vom 8./20. Januar 1870 habe ich Ihnen folgende Mittheilungen zu machen.

H. A. Butlerow hat das bei Electrolyse der Valeriansäure entstehende Butylen einer nähern Prüfung unterzogen. Die Valeriansäure war durch Oxydation von käuflichem Amylalkohol gewonnen. Das Butylen wurde in concentrirte Jodwasserstoffsäure geleitet. Das gebildete Jodür fing bei gegen 101° zu sieden an; die geringe Menge desselben gestattete keine Fractionirung. In Berücksichtigung der leichten Zersetzbarkeit des Trimethylcarbinjodür's wurde das rohe Jodür direct mit wässrigem Silberoxyd in der Kälte behandelt. Die

wässrige Lösung wurde abdestillirt und daraus Trimethylcarbinol ab-
geschieden. Es ist demnach in dem durch Electrolyse der Valerian-
säure gewonnene Butylen, neben andern Producten, auch das Butylen

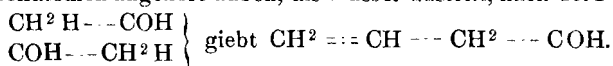
$$\left. \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right\} \text{C} \equiv \text{CH}^2 \text{ enthalten. Es steht dieses Resultat in voller Ueber-}$$
 einstimmung mit der Structur und den Umsetzungen des gew. Amyl-
alkohols, der Valeriansäure und des Gährungsbutylalkohols.

H. F. Vred en hat durch Einwirkung von Brom auf Bernstein-
säureanhydrid bei 140° das gebromte Anhydrid $\text{C}^4\text{H}^2\text{Br}^2\text{O}^3$ erhalten,
welches aus Wasser in zugespitzten Prismen krystallisirt. Das Bern-
steinsäureanhydrid wird am Besten durch Einwirkung von PCl^5 auf
Bernsteinsäure (2 Mol.) gewonnen; es schmolz bei $118 - 120^{\circ}$.

G. M. Lwow entwickelte die Structur der isomeren Crotonsäuren.
Nach der jetzt geltenden Structurtheorie sind für die Crotonsäuren
folgende 3 Isomerien möglich.

- 1) $\text{CH}^2 \equiv \text{CH} \text{---} \text{CH}^2 \text{---} \text{CO}^2 \text{H.}$ 2) $\text{CH}^3 \text{---} \text{CH} \equiv \text{CH} \text{---} \text{CO}^2 \text{H.}$
- 3) $\text{CH}^2 \equiv \text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CO}^2 \text{H.} \end{array} \right.$

Der von Frankland und Dupa dargestellten Methacrylsäure
kommt die Formel 3 zu. Die feste Crotonsäure muss, da sie aus dem
Cyanallyl erhalten wird, ihrer Bildungsweise gemäss die Formel 2
haben. Da nun dieselbe feste Crotonsäure ebenfalls aus Crotonaldehyd
entsteht, glaubt Hr. Lwow, dass die Condensation des Aldehyds, nicht
wie es Kekulé annimmt (diese Ber. 1869, 367), stattfindet, sondern
dass der Sauerstoff mit 2 Wasserstoffatomen, die zwei verschiedenen
Kohlenstoffatomen angehört haben, als Wasser austritt, nach der Formel:



Ihr Correspondent bemerkte hierzu, dass, da die Condensation
des Acetons zu Mesitylen unfehlbar in der von Baeyer und Kekulé
angenommenen Weise vor sich geht, es sehr wahrscheinlich sei, dass
die Condensation des Aldehyds in derselben Weise stattfindet, — dass
alsdann die Constitution der festen Crotonsäure, wie es Kekulé an-
nehme, durch die Formel 2 ausgedrückt würde. Bei der Bildung der
festen Crotonsäure aus Cyanallyl müsse man eine Umlagerung der
Atome annehmen. Leider ist für die feste Crotonsäure kein Schmelz-
versuch mit Kalihydrat angestellt worden, wodurch ihre Constitution
sofort aufgeklärt wäre. Falls sie hierbei in Essigsäure zerfiele, wäre
ihre Constitution nach der Formel 2 bewiesen.

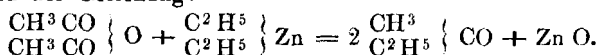
H. Alex. Sayzeff hatte aus Kasan Mittheilungen über Unter-
suchungen der HH. M. Sayzeff und A. Samosadsky eingesandt.

Alex. Sayzeff hatte durch Einwirkung von Jodaethyl auf Natrium-
amylmercaptid ein Aethylamylsulfür $\left. \begin{array}{l} \text{C}^5\text{H}^{11} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right\} \text{S}$ erhalten, welches bei

158—159° siedete (Ann. 139, pag. 361). Da Carius durch Einwirkung von Disulphosphorsäureaethylaether auf Amylalkohol ein Aethylamylsulfür erhalten hat, welches bei 130—135° siedet (Ann. 110, p. 313); ferner Linnemann (Ann. 110, p. 61) durch Wechselwirkung von Jodamyl, Schwefelkalium und absolutem Alkohol, ebenfalls bei 130—140° siedendes $\left. \begin{array}{l} \text{C}^5 \text{H}^{11} \\ \text{C}^2 \text{H}^5 \end{array} \right\} \text{S}$ dargestellt hat, — so hielt Hr. M.

Sayzeff dafür, dass hier eine Isomerie vorliegen könnte, die auf einer Verschiedenheit der zwei Affinitäten des Schwefels beruhe. Um dieses zu entscheiden, reagierte Hr. S. mit $\text{C}^5 \text{H}^{11} \text{Cl}$ auf $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{SK}$ und erhielt auf diese Weise Aethylamylsulfür, welches bei 157—159° siedete und beim Oxydiren mit Salpetersäure dasselbe Oxyd gab, wie das Aethylamylsulfür aus $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{J}$ und $\text{C}^5 \text{H}^{11} \text{SK}$. Es ist hiermit die Gleichheit der beiden Affinitäten des Schwefels bewiesen und die Angaben von Carius und Linnemann wären zu bestätigen. Es könnte möglicherweise eine Isomerie vorliegen, die auf einer Verschiedenheit der Amylradicale beruht.

Hr. M. Sayzeff versuchte ferner durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Essigsäureanhydrid, Methylaethylketon zu erhalten, entsprechend der Gleichung:



Directe Einwirkung von Zinkaethyl gab wegen der Heftigkeit der Reaction nicht das gewünschte Resultat. Ein Gemenge von Jodaethyl und Essigsäureanhydrid wurde allmählig zu gepulvertem Zinknatrium gefügt und 30 Stunden damit stehen gelassen. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und destillirt. Das bis 100° siedende Product, mit saurem, schwefligsaurem Kali geschüttelt, und die Krystallmasse mit Sodalösung zersetzt, ergab Methylaethylketon, welches bei 77—80° siedete. Auf dieselbe Weise erhielt Hr. S. mittelst Jodmethyl gewöhnliches Aceton $\text{C}^3 \text{H}^6 \text{O}$. Hr. M. Sayzeff beabsichtigt auf gleiche Weise Methylisopropylketon darzustellen.

G. A. Samosadsky hat versucht, entsprechend der Darstellung von $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}^3$ durch Hübner, durch Einwirkung von PBr^5 auf Bromäethyl die Verbindung $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Br}^3$ zu gewinnen. Er erhielt jedoch bei dieser Reaction nur HBr , PBr^3 und gebromtes Bromacetyl, welches mit Wasser Bromessigsäure gab. Bei Wiederholung der Untersuchung von Hübner, Einwirkung von PCl^5 auf Chloracetyl, wurde nie $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}^3$ erhalten, sondern stets nur gechlortes Chloracetyl und daraus Chloressigsäure.

Die HH. A. Engelhardt und P. Latschinow haben die Veränderung verfolgt, welche das Phenol durch allmählichen Eintritt von NO^2 erleidet, wobei der alkoholische Charakter desselben in den säureartigen übergeht. Die Einwirkung von PCl^5 auf die zwei Nitrophenole

ist analog derjenigen auf das Phenol. Es wurden so zwei isomere Phosphorsäureaether der Nitrophenole erhalten ($C^6H^4.NO^2$) $_3PO^4$. Der Aether des flüchtigen Nitrophenols ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Aus heissem Xylol krystallisirt er in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 126^0 schmelzen. Der Phosphorsäureaether des Orthonitrophenols krystallisirt aus heissem Alkohol in Schuppen, die bei 148^0 schmelzen. Neben diesen Aethern bildet sich in geringer Menge Chlornitrobenzol, das jedoch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte.

Anders ist die Wirkung von PCl^5 auf Dinitrophenol. Man erhält Chlordinitrobenzol $C^6H^3(NO^2)_2Cl$, das leicht in Aether löslich ist, gut krystallisirt und bei 30^0 schmilzt; sp. Gew. 1,7 bei 18^0 . Es scheint identisch zu sein mit dem von Jungfleisch durch Nitriren von Chlorphenol erhaltenen Chlordinitrobenzol. Beim Kochen mit einer Lösung von Soda wird es in Dinitrophenol verwandelt.

Durch Einwirkung von PCl^5 auf Picrinsäure haben E. und L. reines Chlortrinitrobenzol dargestellt. Es krystallisirt in sechsseitigen bernsteingelben Blättchen, die bei 82^0 schmelzen. Durch Kochen mit Wasser geht es in Pikrinsäure über.

Die HH. F. Beilstein und A. Kuhlberg hatten durch Nitriren von Acetoluid (aus festem Nitrotoluol) Orthonitro(para)toluidin erhalten (Correspond. vom 21. Nov.). Nach der Methode von Griess stellen sie daraus Orthonitrotoluol dar, welches in einer Kältemischung erstarrt, bei $+16^0$ schmilzt und bei 227^0 siedet. Durch Oxydation giebt es Orthonitrobenzoësäure. Durch Reduction des Orthonitrotoluols wurde Orthotoluidin erhalten, welches nicht erstarrt, bei 197^0 siedet und mit Chlorkalk eine Färbung giebt. Das Acetorthotoluid ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und siedet unzersetzt bei 304^0 . 1000 Thl. Wasser von 14^0 lösen davon 4,4 Theile.

Hr. E. Wroblewsky hat durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Orthobromparatoluidin die Diazoverbindung dargestellt und daraus mittelst HJ Parajodorthobromtoluol gewonnen, welches bei 256^0 siedet. Durch Einwirkung von Brom auf Acetoluidin hat er dasselbe Dibromtoluidin erhalten, welches durch directes Bromiren des Toluidins entsteht.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures α -Chlortoluidin (aus α -Nitrochlortoluol, s. vorige Correspond.) hat Hr. W. salpetersaures Diazochlortoluol dargestellt. Dieses wurde in das schwefelsaure Salz übergeführt und mit Alkohol gekocht, um ein Chlortoluol zu erhalten. Die Reaction verläuft jedoch hier anders als gewöhn-

lich. Es wurde α -Methylchlorphenetol C^6H^3 $\left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ Cl \end{array} \right.$ erhalten,
 $O.C^2H^5$

das bei 210—220° siedete; specif. Gewicht 1,127 bei 19°,5. Aus dem β -Chlortoluidin wurde auf dieselbe Weise β -Methylchlorphenetol erhalten, das bei 210—220° siedet; specif. Gew. 1,131 bei 19°.

Durch Zersetzung der zwei Diazochlortoluole mit HJ wurden zwei Jodchlortoluole erhalten. Das aus der β -Verbindung krystallisiert bei + 10°, siedet bei 240°; specif. Gewicht 1,770 bei 19,5°. Dasjenige aus dem α -Diazochlortoluol erstarrt nicht bei — 14° und siedet bei 242—243°; sp. Gewicht 1,716 bei 17°.

30. C. Friedel aus Paris, den 27. Januar.

Sitzung der Akademie vom 10. Januar.

Herr Fremy theilt Untersuchungen über die salpetrige Säure. mit. Nachdem er an einige bekannte Eigenschaften der salpetrigen Säure erinnert hat, u. a. an die, sich in einer grossen Menge kalten Wassers ohne Zersetzung zu lösen, giebt er an, dass pulvrige Substanzen, wie Sand, Gips, Kohle, sofort unter Bildung von Salpetersäure und Abgabe von Stickstoffbioxyd die Auflösung zersetzen. — Als er die bald oxydirenden, bald reducirenden Wirkungen der salpetrigen Säure studirte, hat er u. a. gefunden, dass bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf diese Säure und auf Bleikammerkrystalle, Stickstoffbioxyd und selbst Stickstoffprotoxyd entsteht. Die letztere Reaction tritt ein, wenn man Lösungen von schwefliger Säure und salpetriger Säure mischt und erwärmt.

Hr. Fremy meint, dass man aus diesem Umstande den Verlust an Salpetersäure erklären kann, welcher in der Schwefelsäurefabrikation stattfindet.

Der Ueberschuss von schwefliger Säure zerlegt die Bleikammerkrystalle unter Abgabe von Stickstoffbioxyd, die salpetrige Säure und selbst die Salpetersäure in der Wärme in Stickstoffprotoxyd, das verloren geht. Die Gegenwart von Stickstoffprotoxyd in den Bleikammern ist übrigens schon angegeben worden.

Hr. Fremy hat ferner auf Salpetersäure und salpetrige Säure in wässriger Lösung Natriumamalgam einwirken lassen. Er hat dabei einen Körper erhalten, der übermangansaures Kalium reducirt, was die Nitrite der Alkalien nicht thun; der Körper reducirt in der Kälte die Salze von Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer; mit Alkalien erhitzt, giebt er Ammoniak und Stickstoffprotoxyd ab.

Es sind das Eigenschaften, die, wie es mir scheint, dem Hydroxylamin von Hrn. Lossen zukommen, welches überdies unter den Bedingungen, unter welchen Hr. Fremy gearbeitet hat, entstehen muss. Dies Zusammentreffen muss der Aufmerksamkeit des gelehrten Chemikers entgangen sein.