

Jodbenzoesäure anbelangt, so habe ich denselben bei 185° , also 33° höher wie denjenigen der Jodsalylsäure, gefunden.

Ich will noch bemerken, dass ich zu derselben Zeit, und auf ähnliche Weise, wie ich die Jodsalylsäure dargestellt, auch die Joddracrylsäure aus Diazodracylsäure gewonnen habe, ohne dass ich jedoch ebenfalls bis jetzt etwas näheres über diese Säure veröffentlicht hätte. Die Joddracrylsäure (Parajodbenzoesäure) ist nun inzwischen auch von Körner (Jahresbericht f. 1867, 665) durch Oxydation einer Modification des Jodtoluols erhalten worden. Ich kann alle von Körner über diese Säure gemachten Angaben bestätigen.

Correspondenzen.

156. O. Meister, aus Zürich, am 16. Mai.

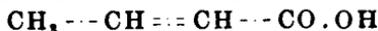
Aus den Verhandlungen der „Chemischen Gesellschaft“ im letztverflossenen Quartal, die neben Mittheilung von Originalarbeiten auch in Referaten über Fortschritte einzelner Zweige der Chemie bestanden, möchten folgende Mittheilungen von allgemeinerem Interesse sein.

In der Sitzung vom 13. Februar entwickelte Hr. Prof. Wislicenus seine Ansichten über die Constitutionsverhältnisse der Hydracrylsäure unter Mittheilung einiger neuer Thatsachen über die isomeren Milchsäuren. Es ist ihm durch seine neuen, allerdings noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über synthetische Aethylenmilchsäure gelungen, die Nicht-Identität der letzteren mit der aus Glycerin-Jodpropionsäure darstellbaren „Hydracrylsäure“ nachzuweisen, so dass gegenwärtig vier isomere Säuren von der Formel $C_3H_6O_3$ mit aller Sicherheit sich unterscheiden lassen. — Die vollständige Reindarstellung der Aethylenmilchsäure ist allerdings mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden, da ihre Salze kaum krystallisiren, aber doch in befriedigender Weise erreichbar. Wie Wislicenus früher (Corresp. in III. S. 808) angab, lässt sich das leicht lösliche, früher nur amorph bekannte Zinksalz der Hydracrylsäure leicht in ausgezeichnet schönen Krystallen erhalten, sobald man nur die ganz gesättigte Lösung freiwillig verdunsten lässt. Das Zinksalz der synthetischen Aethylenmilchsäure krystallisirt unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln nicht. Nach mündlicher, beim ersten Versuch bestätigter Mittheilung von Heintz bildet die Hydracrylsäure ein schwer lösliches Zink-Calcium-Doppelsalz, wenn man das reine Zinksalz und reine Calciumsalz in nicht zu verdünnter Lösung mit einander mischt. Die Salze beider Metalle mit synthetischer Aethylenmilchsäure zeigen beim Vermischen ihrer Lösungen in verschiedener bis zu sehr starker

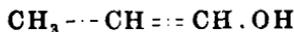
Concentration, niemals die Bildung eines krystallinischen Absatzes, sondern trocknen zusammen zu einem Gummi ein. Endlich liefert die Hydracrylsäure oder eines ihrer Salze beim Erhitzen mit Jodwasserstoff stets wieder Glycerin-Jodpropionsäure, und es reichen zur Ausführung dieses Versuches schon 0,1—0,2 Gramm Substanz aus; die synthetische Aethylenmilchsäure dagegen liefert, selbst in zwanzigfach grösserer Menge genau ebenso behandelt, nie eine Spur der charakteristischen β Jodpropionsäure.

Es entsteht nunmehr die Frage, inwiefern die Existenz der vier verschiedenen Milchsäure-Modificationen mit den gegenwärtigen Ansichten über Constitutionsverhältnisse in Einklang gebracht werden kann, d. h. welche Strukturformeln speciell der optisch activen Fleischmilchsäure und der Hydracrylsäure beizulegen sind, da für die Gährungsmilchsäure der Ausdruck $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \text{---} \text{CO} \cdot \text{OH}$, für die Aethylenmilchsäure $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \cdot \text{OH}$ feststeht. Es muss die Möglichkeit zugegeben werden, dass unter jede dieser Strukturformeln, welche nur die Verbindungsfolge der das Molecül constituirenden Atome darstellen, noch mehrere Fälle von Verschiedenheit in der räumlichen Aneinanderlagerung der Atome fallen können. Vielleicht wird der Unterschied zwischen optisch-activer und gewöhnlicher Aethylidenmilchsäure auf eine solche gewissermassen geometrische Isomerie hinauslaufen. — Es lassen sich indessen auch für die Milchsäuren noch andere Strukturformeln, ohne dass zu einer Verdoppelung der Molecüle gegriffen werden muss, annehmen, und eine solche lässt sich ohne innere Unwahrscheinlichkeit für die Hydracrylsäure — vorläufig allerdings nur hypothetisch — ableiten.

Die alte Strukturformel für Allylalkohol $\text{CH}_2 \text{::} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ lässt sich nicht mehr festhalten, seit Kekulé aus dem Acetaldehyd den Aldehyd derselben Crotonsäure darstellte, welche früher aus Allylcyanür, später vom Vortragenden aus der β Oxybuttersäure dargestellt worden war. Kekulé leitet für dieselbe die Formel



ab; dann muss Allylalkohol durch den Ausdruck



gegeben werden; das Acrolein kann alsdann kein normaler Aldehyd sein, wie ja auch Kolbe schon früher behauptete, dasselbe dürfte sich vielmehr als $\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{::} \text{CH}$ auffassen lassen — die Acrylsäure würde

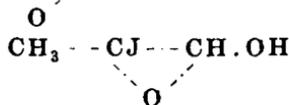


alsdann $\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{::} \text{C} \cdot \text{OH}$ sein. Ihrer Ueberführbarkeit in Pro-

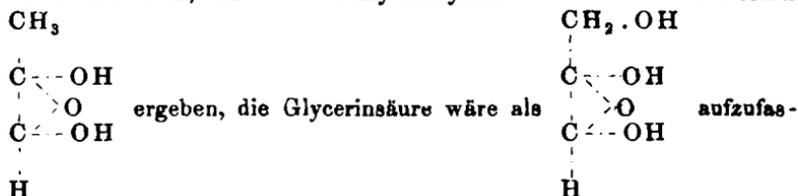


pionsäure stünde auch nach dieser Formel kein Bedenken entgegen. Da nun aber die Acrylsäure, ebensowohl die aus Acrolein als die aus Glycerin-Jodpropionsäure oder aus Hydracrylsäure die Elemente

des Jodwasserstoffs zu Glycerin-Jodpropionsäure bindet, so wird die letztere als $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CJ} \cdot \text{OH}$ oder wahrscheinlicher als



aufzufassen sein, und für die Hydracrylsäure würde sich die Formel



sen. Dass solche Körper den Charakter starker Säuren haben, kann nicht auffallend sein, ja es erscheint die Bildung einer Säure letzterer Art aus dem Glycerin $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ durchaus plausibel, wenn man daran denkt, dass in der Gruppe der Fettkörper anscheinend die Ersetzungen des Wasserstoffs durch negative Elemente, namentlich auch durch Sauerstoff in erster Linie, mit besonderer Leichtigkeit in grösster Nähe schon vorhandener negativer Atome, also an Stellen geschieht, die der Beeinflussung der letzteren am meisten

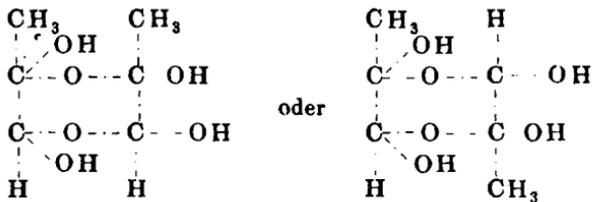
unterworfen sind. Bei der Glycerinstellung $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ wird sich die-

ser Einfluss der Sauerstoff-Atome zunächst auf das mittlere C-Atom concentriren, indessen auch für die beiden anderen im Vergleich zu den einsäurigen Alkoholen verstärkt sein, und so kann es gerade hier geschehen, dass zuerst das Wasserstoffatom der Mittelgruppe und eines

einer Endgruppe oxydirt und ersetzt werden und eine Säure

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{OH} \end{array}$$

resultirt. Es versteht sich von selbst, dass für diese Formeln Verdoppelungen, ähnlich wie Erlenmeyer solche für die gewöhnlichen Milchsäureformeln anwendete, ebehfalls möglich sind, dass also die Hydracrylsäure vielleicht in einer Form wie



von der sich namentlich auch die Existenz des Heintz'schen Calcium-Zinksalzes ableiten liesse, und ähnlich die Glycerinsäure auf-trete. Eine ausführlichere Entwicklung dieser Hypothese, wie sie der Vortragende gab, kann in diesem Referat nicht wohl reproducirt werden, sondern muss, wie auch die Mittheilung der Resultate an sie anzule-gender experimenteller Prüfung späteren ausführlicheren Publicationen desselben überlassen bleiben.

In einer anderen Sitzung (27. Februar) machte Hr. Prof. Wisli-cenus Mittheilung über die Resultate einer Reihe von Versuchen über Einwirkung von Silber- und Kupferstaub auf das Acetyljodür, welche er zum Theil gemeinschaftlich mit Hrn. Stud. Ponomareff ausgeführt hat. Wie Wislicenus früher schon mitgetheilt hat, wirkt Jodacetyl auf staubförmiges Silber im höchsten Grade energisch ein, so dass die dabei stattfindende Wärme-Entwicklung vollkommen genügt, um ein flüssiges Reactionsproduct vollkommen überzudestilliren. Dasselbe enthält noch etwas Jod, von dem es durch nochmalige Behandlung mit Silberstaub vollkommen befreit werden kann. Bei der Rectifica-tion geht die Flüssigkeit zwischen 115—140° vollständig über, hinter-lässt aber jedesmal einen geringen, nicht flüchtigen Rückstand. Ihre Dämpfe reizen die Nasen-Schleimhaut in heftigster Weise. Die Ver-muthung, Diacetyl erhalten zu haben, bestätigte sich insofern nicht, als die Producte der ersten fractionirten Destillation bei der Elementar-analyse Zahlen zwischen den für Essigsäure und Diacetyloxyd berech-neten ergaben, und bei erneuter Fractionirung die Antheile von 118 bis 120° Siedepunkt genau die Werthe der ersteren, die von 138 bis 140° durchaus die des Anhydrids ergaben, allen Fractionen haftete indessen, namentlich den niedrigeren, der ganz eigenthümliche, stechende Geruch hartnäckig an, verschwand aber bei längerem Stehen in ver-schlossenen Gläsern unter Abscheidung einer geringen Menge einer schwarzen kohligen Masse vollständig. Auch Kupferstaub wirkt, nur unter wesentlich geringerer Erwärmung, auf Acetyljodür in ganz gleicher Weise ein. Die Ausführung weiterer Versuche zur Darstellung des Acetyls übertrug der Vortragende Hrn. Ponomareff mit der Anweisung, die Ingredienzien nur im Zustande vollständigster Reinheit anzuwenden, bei der Einwirkung starke Temperaturerhöhungen mög-lichst zu vermeiden und für die Abwesenheit jeder Spur von Feuch-tigkeit, ja selbst des atmosphärischen Sauerstoffs, welcher möglicher-

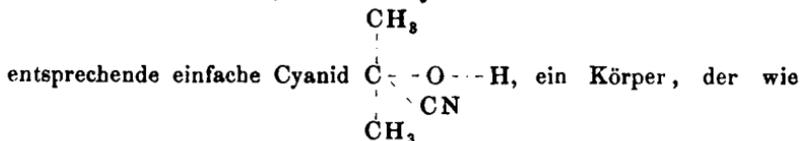
weise das Diacetyl in Essigsäure-Anhydrid umwandeln könnte, zu sorgen. Hr. Ponomareff hat sich der Ausführung dieser Versuche mit grösster Ausdauer und Gewissenhaftigkeit unterzogen, dieselben oft wiederholt, ist indessen stets zu den gleichen, oben angeführten Resultaten gelangt. Es steht danach fest, dass reines Acetyljodür bei der Entjodung durch reine Metallpulver in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure sowohl als von gewöhnlicher Luft Destillat liefert, welches vorwiegend aus Eisessigsäure und Essigsäure-Anhydrid besteht, dem aber eine wechselnde, stets indessen geringe Menge eines heftig riechenden Körpers beigemischt ist, der sich mit der Zeit unter Abscheidung einer braunschwarzen Masse zersetzt, ohne dass alsdann etwas anderes, als Essigsäure und ihr Anhydrid sich nachweisen lässt.

Diese letztere Reaction des bisher nicht isolirbaren Reactionsproductes, in welchem das Diacetyl vermuthet werden darf, gab Andeutungen über die Abstammung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, welche mit dem Acetyljodür bei seiner Entjodung zu der Säure und ihrem Anhydrid zusammentreten, Andeutungen, welche sich sofort bei der Untersuchung der Rückstände von Jodmetall und Metall bestätigten, indem die letzteren ziemlich viel organische Substanz enthalten, welche sehr arm an Sauerstoff ist und im Vergleiche zum Kohlenstoffe auch weniger Wasserstoff enthält als das Acetyljodür. Ein Theil des bei der Entjodung entstehenden Acetyls zersetzt sich also wahrscheinlich unter Abgabe von Wasser, welches mit dem Acetyljodür Essigsäure und deren Anhydrid liefert. — Die Versuche über Entjodung des Acetyljodürs zur Darstellung von Diacetyl wird Hr. Prof. Wislicenus fortsetzen lassen, namentlich in der Weise, dass während des Versuchs constant sehr niedrige Temperaturen innegehalten werden und das Acetyljodür in Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit zur Einwirkung gebracht wird. Benzol eignet sich hierzu nicht — es tritt in diesem die Abscheidung schwarzer kohligter Massen im Gegentheil recht deutlich und reichlich auf.

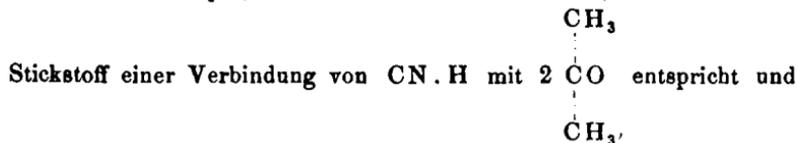
An diese Beobachtung schloss Hr. E. Ador eine den allgemeinen Reactionsverlauf bestätigende Bemerkung an. Bei Darstellung des Phtalyls nämlich aus Phtalylchlorür mit Silberstaub wird ausnahmslos eine nicht unbedeutende Menge von Phtalsäure-Anhydrid neben „Schmier“ erhalten.

Hr. F. Urech, erster Assistent am Universitäts-Laboratorium referirte über ein Cyanid, dass er bei der Darstellung von α -Oxyisobuttersäure (Acetonsäure) aus Aceton nach eider ihm von Hrn. Prof. Wislicenus vorgeschlagenen, von den bisherigen etwas abweichenden Methode erhalten hat. Es wurde nicht fertiger Cyanwasserstoff mit Aceton unter Mitwirkung von Säuren (HCl) zusammengebracht, sondern Cyankalium mit Aceton überschichtet und allmählig ein langsamer Strom von wässriger oder gasförmiger Salzsäure hineingeleitet,

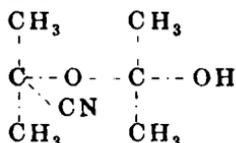
um die Elemente des Cyanwasserstoffs womöglich im *Status nascens* zum Aceton zu addiren; es konnte jedoch nicht das der Acetonsäure



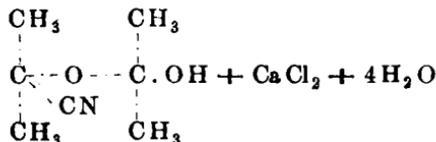
seine übrigen Homologen sich schwierig rein erhalten lassen wird, dargestellt werden, sondern es resultirte ein leicht auskrystallisirender, bei 135° schmelzender und in prachtvoll glänzenden dünnen Nadeln sublimirbarer Körper, dessen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und



demnach die Strukturformel



haben wird. Damit übereinstimmend spaltet sich diese Verbindung auch bei Zusatz von Chlorwasserstoff selbst ohne Anwendung höherer Temperatur unter Abscheidung von Chlorammonium, Aceton und α Oxyisobuttersäure. Die neue Substanz ist daher bei obigem Darstellungsverfahren nur erhaltbar, wenn die auf Cyankalium einwirkende Salzsäure unter dem äquivalenten Betrag gehalten wird, so dass nicht Säureüberschuss von vornherein in der angegebenen Weise spaltend einwirken kann. Wie schon von anderen Cyaniden Verbindungen mit Chlormetallen bekannt sind, so wurde auch aus dem neuen, Diacetoncyanhydrin genannten Körper, eine solche mit Chlorcalcium erhalten, welcher die Formel



zukommt, und die leicht in grossen nadelförmigen Krystallen aus ihren Lösungen anschießt.

Aus einem Vortrag, den Hr. Prof. Weith über Verbindungsverhältnisse der Cyanwasserstoffsäure mit organischen Basen gab, erwähne ich, dass das in Lehrbüchern figurirende blausaure Strychnin, wie schon physiologische Versuche anzudeuten schienen, nicht existirt, die verschiedensten Methoden, die zu dessen Darstellung angewendet wurden, sind völlig fruchtlos geblieben.

F ne grössere Mittheilung, die die HH. Prof. Merz und Weith der Gesellschaft am 30. Januar machten, über Schwefelung organischer Körper, namentlich von Anilin und Toluidin ist von den Verfassern selbst vor Kurzem (Heft 7 dieser Berichte) ausführlich veröffentlicht worden.

Von einem früheren Mitglied der „Chemischen Harmonika“ Hr. Prof. V. Wartha in Ofen gelangten brieflich an unsere Gesellschaft zwei Mittheilungen, über die ich auszugsweise hier ebenfalls mitreferire.

Unter dem Titel „Beiträge zur Theorie der Türkischroth-Färberei“ giebt Hr. Wartha die Fortsetzung einer Notiz über denselben Gegenstand in No. 12 1870 dieser Berichte.

Den im Handel vorkommenden Türkischroth gefärbten Zeugen lassen sich mit Alkohol 6, 8 — 11, 6 pCt. theils fette, theils seifenartige Verbindungen entziehen, woraus durch Behandlung mit Ammoniak und Chlorbarium sich gut zu reinigende Baryumsalze fetter Säuren darstellen lassen, während eine bräunliche unverseifbare Fettsubstanz zurückbleibt. Geringe Mengen von Krappfarbstoff geben mit in dem alkoholischen Auszug, manchmal auch unzersetztes Oel, in einigen Fällen jedoch liess sich im alkoholischen Extract keine Glycerinverbindung nachweisen. — Nach der Behandlung mit Alkohol zieht Aether oder Ligroin einen prächtig scharlachrothen, an Klarheit und Glanz mit den Anilinfarbstoffen wetteifernden, sehr beständigen Körper aus, der als Ursache des Feuers der Türkischroth gefärbten Zeuge anzusehen ist. Er wird, um ihn von Fett ganz zu befreien, noch einige Male mit absolutem Alkohol ausgezogen und erscheint dann als eine harzige, fette Substanz, vollständig unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Er wird, selbst beim Kochen, nicht angegriffen von starkem Ammoniak oder mässig concentrirter Kalilauge; mit concentrirter Kalilösung gekocht, wird er dunkler, fast schwarzviolett, löst sich dann in Wasser theilweise mit weinrother Farbe auf, unter Zurücklassung eines in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes. Mit festem Aetzkali geschmolzen giebt er die charakteristische Alizarin-Reaction. — Mit Säuren zersetzt er sich leichter, man erhält mit angesäuertem Alkohol Alizarin, das sich mit gelber Farbe löst, und eine Fettsubstanz, die durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt wird. — Mit der weiteren Untersuchung des Körpers ist Hr. Wartha beschäftigt.

Als Entgegnung auf Bemerkungen Bolley's zu seiner ersten Notiz (Schweizerische Polytechn. Zeitschrift 1870, III, pag. 104) hebt Hr. Wartha hervor, dass er Hinweise auf die von ihm gefundene Verbindung findet in der Beobachtung von Chevreuil, welcher im Türkischroth eine Verbindung des Farbstoffs mit einem modificirten ölartigen Körper, also nicht unverändertem Oel, findet und in der Angabe von

Weissgerber (Persoz, traité de l'impression V. 3, pag. 176), dass mit Aceton oder Terpentinöl aus noch nicht gefärbten Zeugen eine Fettsubstanz extrahirt werden kann, die kein Glycerin mehr liefert; die Versuche, dass damit behandelte Stoffe ohne jede andere Beize im Krappbad satte Töne annehmen, sprechen für die wichtige Rolle dieses Körpers für die Aufnahme von Farbstoff; vielleicht ist der Wartha'sche Körper eben die Verbindung dieser Fettsubstanz mit Alizarin.

Die Angabe von Schwarz, dass Mohnöl Farbstoff aus dem Krapp auszieht, ist zu erklären als eine einfache Lösung von Farbstoff im fetten Oel. Schützenberger hat gefunden, dass der Fettkörper nur zum Theil aus freier Säure besteht, und dass mit Schwefelkohlenstoff sich leicht Alizarin und Fett von einander trennen lassen; allein da Schützenberger mit angesäuertem Alkohol extrahirt, so bekommt er nicht die Wartha'sche Verbindung, sondern deren Zersetzungsproducte neben den mit Alkohol für sich schon ausziehbaren Substanzen: unzersetztes Oel, freie Fettsäure und unverseifbares Fett.

Die zweite Mittheilung von Hrn. Prof. Wartha betrifft eine von ihm schon längst benutzte einfache Methode, kleine Mengen von Schwefel z. B. im Leuchtgas nachzuweisen. „Man befestigt an einem feinem Platindraht eine Perle von Soda und streicht mit derselben die Ränder der Flamme ab. Die gebildeten schwefel- und schweflig-sauren Salze werden dann in die leuchtende Flamme versenkt, wodurch sie zu Schwefelnatrium reducirt werden. Man zerdrückt nun die Perle auf dem Porzellanteller und giebt einen Tropfen Nitroprussidnatrium Lösung darauf, wodurch sich die kleinste Spur Schwefel zu erkennen giebt; die Reaction ist 50mal empfindlicher als die Reaction auf Silberblech. Für Leuchtgas genügen 1 – 2 Minuten, während Vogel für seine Schwefelkupfer-Reaction 4 Stunden benöthigt.“

157. R. Gerstl, aus London am 3. Juni.

Die in der Chemischen Gesellschaft jüngst vorgetragenen Arbeiten waren: „Ueber ein neues Thallium-Doppelsalz“, von R. J. Friewell. In der Absicht, Platincyanthallium zu bereiten, hat der Verfasser Lösungen von kohlen-saurem Thalliumoxyd und Platincyankalium mit einander vermenget und beim Erkalten der warmen Lösung prachtvolle dichroitische Krystalle erhalten, welche im durchfallenden Lichte purpurroth, im auffallenden Bronzegrün erscheinen. Die Analyse dieses Salzes ergab, dass es nicht das gewünschte Platincyanthallium war, sondern eine Verbindung von kohlen-saurem Thalliumoxyd mit Platincyanthallium, Tl_2CO_3, Tl_2PtCy_4 . Mit Säuren behandelt entwickelt dies Salz Kohlensäure, und mit Jodkalium zersetzt es sich unter Bildung