

90. V. v. Richter, aus St. Petersburg am 27. März.

Aus den beiden Sitzungen der russischen chemischen Gesellschaft vom Januar und Februar wären folgende Mittheilungen nachzuholen.

Hr. Mendelejeff zeigte und erklärte eine neue, von Hrn. Jagno in Moskau erfundene Wasserluftpumpe von äusserst einfacher Construction und effectvoller Wirkung. Sie besteht aus einer — förmigen Glasröhre von 8—10 Millimeter Durchmesser. In den horizontalen, etwa 2 Zoll langen Schenkel ist luftdicht eine dünnere Glasröhre eingesetzt, welche einerseits mit dem zu evacuierenden Gefäss communicirt, anderseits innerhalb der weiteren Röhre durch ein Bunsen'sches Kautschukventil geschlossen ist, welches sich nach Innen öffnet. Das obere Ende der verticalen Glasröhre, etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, ist etwas schräge abgeschnitten und vermittelt eines gleich weiten Kautschuk-schlauches mit der Wasserleitung verbunden; der Schlauch hängt etwas herunter, so dass er die Glasröhre schliesst. Der untere Theil der verticalen Glasröhre, aus welchem das Wasser ausfliesst, ist beliebig lang, etwa $\frac{1}{2}$ —1 Meter. Lässt man nun durch die obere Röhre Wasser durchfliessen, während die Seitenröhre mit dem Evacuationsgefäss verbunden ist, so fängt der Kautschukschlauch zu pulsiren an, indem er das obere Ende der Glasröhre abwechselnd schliesst und öffnet. Durch die Pulsation entsteht ein energisches Saugen durch das Bunsen'sche Kautschukventil hindurch, welches ebenfalls rasch periodisch sich öffnet und schliesst. Die Wirkung des Apparates, welcher hier schon in den Laboratorien eingeführt ist, ist eine frappirende; selbst bei geringer Ausfluss- und Abflusshöhe des Wassers (gegen 1 Meter) erreicht man eine Evacuation bis auf 700 Millimeter. Er eignet sich daher vortrefflich, wo es unbequem ist, lange Abflussröhren anzubringen, wie bei der Bunsen'schen Pumpe. Das Princip desselben ist offenbar das nämliche, wie das des hydraulischen Widders, wobei der pulsirende Kautschukschlauch die Stelle der Klappen vertritt.

Hr. Mendelejeff berichtete ferner über die in Gemeinschaft mit den HH. G. Schmidt und M. Kirpitschoff ausgeführte Untersuchung dieses Apparates und leitete die Theorie desselben ab.

Hr. Timiraesef berichtete über eine neue Methode für spectral-analytische Untersuchungen. Sie besteht darin, dass an einem gewöhnlichen Desaga'schen Spectroskope an Stelle des Fernrohrs ein Mikroskop angebracht wird, derart, dass der ebene Spiegel desselben das Spectrum reflectirt. An Stelle des Diaphragmas wird unter dem Tischchen des Mikroskopes ein beliebiges Objectiv-System angebracht, welches man leicht so einstellen kann, dass das Spectrumbild mit der Ebene des zu betrachtenden Gegenstandes zusammenfällt. Vor die eine Hälfte der Spalte des Spectroskopes stellt man die zu unter-

suchende Lösung. Man erblickt alsdann im Mikroskope zwei Spectra, das gewöhnliche und das Absorptionsspectrum, eins über dem andern, und kann dann leicht die Streifen des letzteren mit den Absorptionsstellen im vollen Spectrum vergleichen, welche der feste Gegenstand auf dem Objectivtischchen hervorbringt. Hr. Timiraesef hat so gefunden, dass das Absorptions-Spectrum der einzelnen festen Chlorophyllkörner vollständig identisch ist mit dem der Lösung. Die Verückung des Hauptabsorptionsstreifens, welche man früher wahrgenommen hat, als man ganze Pflanzenblätter untersuchte, erklärt sich aus der Übereinanderlagerung der einzelnen Spectra.

Die HH. Markownikow und Tupolew machten die vorläufige Mittheilung, dass sie aus der α -Brombuttersäure eine isomere Pyroweinsäure erhalten haben, welche sich leicht beim Erhitzen, analog der Isobernsteinsäure, in Buttersäure und Kohlensäure zersetzt. Ferner beabsichtigen dieselben aus der Bromisobuttersäure eine dritte Pyroweinsäure darzustellen. Da die erste Säure schon von Wislicenus erhalten ist (siehe diese Ber. II, 720), so bezieht sich diese Mittheilung wohl nur auf die zweite Säure.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg gaben weitere Ergänzungen zu der von ihnen entdeckten Metanitrobenzoesäure (siehe diese Ber. V, 29). Die in Alkohol schwer lösliche Paranitrozimmtsäure giebt ein Baryumsalz $(C^9 H^6 (NO^2) O^2)^2 Ba + 3 H^2 O$, das in mikroskopischen Nadeln krystallisirt, über Schwefelsäure $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser abgiebt, das letzte $\frac{1}{2} H^2 O$ aber erst bei 155° verliert. Das Calciumsalz krystallisirt in flachen Nadeln mit $2 H^2 O$. Der Methyl- und Aethyläther krystallisiren in Nadeln; ersterer schmilzt bei 161° , letzterer bei $138^\circ,5$. Mit der Chromsäuremischung oxydirt giebt die Paranitrozimmtsäure Paranitrobenzoesäure, die bei 234° schmilzt; ihr Calciumsalz enthält $9 H^2 O$, die es größtentheils über Schwefelsäure abgiebt.

Die Metanitrozimmtsäure wird von der Parasäure am besten vermittelst des Aethyläthers getrennt, welcher in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist, während der Aether der Parasäure fast unlöslich ist. Sie schmilzt bei 232° , sublimirt schwierig und ist in heissem Wasser schwer löslich. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 4 Mol. $H^2 O$, die über Schwefelsäure weggehen; das Calciumsalz ist etwas leichter löslich und enthält 2 Mol. Wasser. Der Aethyläther ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei $42^\circ C$. Der Methyläther, in heissem Wasser schwer löslich, schmilzt bei $72-73^\circ$. Oxydirt giebt diese Nitrozimmtsäure Metanitrobenzoesäure*). Dieselbe ist in Wasser leicht löslich (1000 Theile Wasser lösen bei $16^\circ,5 C$. 0,611 Theile) und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln; sie schmilzt bei $141^\circ C$. wie die Ortho-

*) Ich gebrauche die Bezeichnungen Meta = (1,3), Ortho = (1,2), und werde in einer nächsten Mittheilung zeigen, dass dieselben die richtigen sind.

säure. Das Baryum- und Calciumsalz sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in Nadeln, ersteres mit $3\text{H}^2\text{O}$, die es über Schwefelsäure verliert, letzteres mit $2\text{H}^2\text{O}$. Das Bleisalz mit 1 Mol. H^2O krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen. Der Aethyläther schmilzt bei 30° . Das Amid, in heissem Wasser leicht löslich, schmilzt bei 167°C . Durch Reduction gab die Metanitrobenzoësäure Anthranilsäure und daraus Salicylsäure.

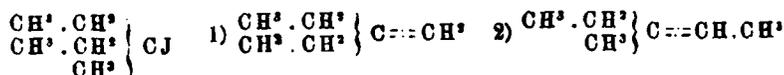
Ferner haben die HH. Beilstein und Kuhlberg gefunden, dass die reine Paranitrozimmtsäure nach der Methode von Baeyer kein Indol giebt, während mit der Metasäure leicht Indol erhalten wird.

Hr. Orłowsky beschreibt einen neuen Apparat für constante Chlorentwicklung, dessen Beschreibung ohne Zeichnung nicht verständlich wäre.

Frl. C. Gutkowsky hat die Verzögerung der Fällbarkeit des schwefelsauren Baryts in Gegenwart von Salpetersäure und salpetersaurem Ammonium untersucht. Sie findet, dass eine Vermehrung an Salpetersäure mehr influirt, als die des Ammoniaksalzes.

Hr. A. Popoff hatte einige Abhandlungen über die Oxydation der Ketone eingesandt, in welcher er ein Mittel zur Bestimmung der Constitution der Säuren und Alkohole findet. Das Wesentliche davon findet sich schon in diesen Berichten mitgetheilt.

Hr. Butlerow berichtete über eine Arbeit des Hrn. stud. Tschaikowsky über ein neues Hexylen. Von dem Diäthylmethylcarbinol ausgehend, hat Hr. Tschaikowsky das Jodür desselben mit alkoholischer Kalilösung behandelt. Das so erhaltene Hexylen besitzt einen starken Geruch und siedet bei $68-72^\circ$. Mit HJ verbindet es sich zu dem ursprünglichen Jodür, welches mit Silberoxyd wieder Diäthylmethylcarbinol giebt. Die Dampfdichte dieses Hexylens wurde nach der Methode von Hofmann zu 42,72 gefunden ($\text{H} = 1$). Hr. Tschaikowsky lässt es unentschieden, welche der beiden Formeln diesem Hexylen zukommen:



Jodür des Diäthyl-
methylcarbinols.

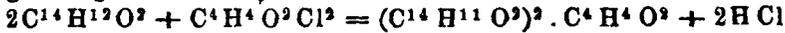
Hexylene.

Hr. Muretow hat durch Schmelzen von Bernsteinsäure mit Amidobenzoësäure zwei Säuren erhalten: die Succinylbenzaminsäure $\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2) \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right.$, die in Wasser löslich ist und bei 235° schmilzt, und die Succinylidbenzaminsäure $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2(\text{NH} \cdot \text{C}^7\text{H}^5\text{O}^2)^2$, die in Wasser unlöslich ist. Die erstere ist eine Imidsäure und

geht, indem sie Wasser fixirt, in Oxysuccinylbenzaminsäure über $C^6 H^4 \left\{ \begin{array}{l} NH \cdot C^4 H^4 O^2 \cdot OH \\ CO^2 H \end{array} \right.$. Die zweite Säure entsteht ebenfalls beim Schmelzen der ersteren mit Amidbenzoësäure.

Ferner berichtete Hr. Muretow über ein Lithiumhydrat $Li HO + H^2 O$, welches er durch Verdunsten einer wässerigen Lösung im *Vacuum* erhalten; dasselbe ist wenig hygroskopisch.

Frau Adelaide Lukanin hat das Succinylbenzoïn dargestellt, welches für die Constitution des Benzoïns von Interesse ist. Der Angabe von Zinin, dass die Chlorsäuren der zweibasischen Säuren ebenfalls mit Benzoïn Substitutionsprodukte liefern, ist von Limpricht und Jena (Ann. Chem. Pharm. 155, 92) widersprochen worden. Die Einwirkung von Chlorsuccinyl auf Benzoïn geht schon bei 30^0 vor sich und ist schon unter 100^0 vollständig. Die Reaktionsgleichung



wurde durch die quantitative Bestimmung der entwickelten Salzsäure constatirt. Das Produkt wird zuerst mit kaltem Wasser behandelt zur Zersetzung von überschüssigem Chlorsuccinyl, alsdann mit heissem Wasser die gebildete Bernsteinsäure entfernt. Der harzige Rückstand wird in heissem, starkem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Succinylbenzoïn in kleinen glänzenden Blättchen aus, die in Wasser unlöslich, sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff lösen. Sie schmelzen bei 129^0 . Durch alkoholische Kalilösung wird das Succinylbenzoïn in Benzilsäure und Bernsteinsäure zersetzt.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 2. 14. März.

Hr. Pawlowsky hat es unternommen, ungesättigte tertiäre Alkohole darzustellen. Bis jetzt ist die Einwirkung der Zinkradikale auf die Chloride der ungesättigten Säuren nicht untersucht worden; es lässt sich aber so die Entstehung einer ganzen Reihe ungesättigter Acetone und tertiärer Alkohole vorausschen. Hr. Pawlowsky hat zuerst das Chlorid der festen Crotonsäure untersucht. Letztere wurde aus Jodallyl nach der Methode von Claus bereitet. Zur Darstellung des Chlorids wurde das Natriumsalz der Säure mit Phosphoroxyclorid in zugeschmolzener Röhre auf $100^0 C.$ während 4 Stunden erhitzt. Durch Destillation wurde alsdann das Chlorür gewonnen, als eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, mit einem an Chlorbutyryl erinnernden Geruch. Dieselbe siedete bei $123-128^0$, und wird durch kaltes Wasser wenig, rascher durch heisses zersetzt. Das Chlorür wurde mit Zinkmethyl behandelt nach dem Verfahren zur Darstellung tertiärer Alkohole; es findet eine heftige Reaction statt. Das Produkt wurde mit Wasser zersetzt und das Destillat mit Pottasche entwässert. Man erhielt so ein dickes Oel, welches bei $110-115^0$ siedete und

einen Fruchtgeruch besass, der an den der tertiären Alkohole erinnert. Natrium löste sich in dem Oel unter Wasserstoffentwicklung; Brom verbindet sich sehr energisch und giebt ein schweres, in Wasser unlösliches Oel. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt, aber die angeführten Eigenschaften sprechen dafür, dass der erhaltene Körper der ungesättigte tertiäre Alkohol $\left. \begin{matrix} C_3 H_5 \\ CH_2 \end{matrix} \right\} C.OH$ ist.

Hr. Gustavson hat durch Einwirkung von Chlorbor auf Schwefelsäureanhydrid das Chlorür $SO^2 Cl^2$ erhalten. Chlorsilicium giebt mit Schwefelsäureanhydrid das Chlorür der Pyroschwefelsäure $S^2 O^5 Cl^2$.

Hr. Glinsky notificirte einige Versuche über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chlor- und Bromvinyl, auf das gechlorte Chlorvinyl und das Chlorhydrin des Aethylenglycols, — worüber er später Näheres berichten wird.

Hr. Beilstein berichtete über Versuche des Hrn. Pirogoff, die Nitrirung der Alphetolylsäure betreffend. Radziszewski hat bekanntlich angegeben*), dass sich hierbei Para- und Orthophenyl-essigsäure bilden; aus letzterer erhielt er durch Oxydation eine Nitrobenzoësäure, die bei 127° schmolz und die er für die Orthosäure hielt. Hr. Pirogoff hat nun gefunden, dass sich hierbei nicht Ortho-, sondern Metanitrobenzoësäure bildet; die Alphetolylsäure verhält sich daher beim Nitriren wie die Zimmtsäure. Die Metanitrobenzoësäure wurde nach dem Verfahren von Beilstein (siehe oben) rein dargestellt. Ihr Baryumsalz ist leichter löslich als das der Orthosäure. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde aus derselben Anthranilsäure und daraus Salicylsäure erhalten.

Hr. Mendelejeff entwickelte in einem längeren Vortrage seine neuen Ansichten über die Volumveränderung der Gase durch Druck; ich beschränke mich hier, die leitenden Ideen derselben wiederzugeben. Regnault hat gefunden, dass alle Gase, mit Ausnahme des Wasserstoffs, sich stärker condensiren, als dem Mariotte'schen Gesetze entspricht. Wenn dieses für jeden Druck richtig wäre, so könnten uncondensirbare Gase, wie Sauerstoff und Stickstoff, bis zu einer grösseren Dichte als das Wasser condensirt werden; ihrem Atomgewichte aber nach zu schliessen, müssen diese Gase selbst im flüssigen Zustand eine geringere Dichte besitzen. Man muss deshalb erwarten, dass die Gase bei hohem Drucke sich bedeutend weniger comprimiren werden, als nach dem Mariotte'schen Gesetz. Es wird dies bestätigt durch die Beobachtungen von Rumford und Rodmann über die Pulvergase, und durch die Versuche von Natte-
rer. Aus beiden Versuchsreihen, die unter ganz verschiedenen Be-

*) Diese Ber. III, 646.

dingungen ausgeführt sind, ergibt sich das übereinstimmende Resultat, dass es ein allgemeines, vom Mariotte'schen verschiedenes Gesetz für die Veränderung der Gasdichten giebt. Bei geringem Drucke condensiren sich die Gase (nach den Versuchen von Regnault) stärker, bei hohem Drucke (wie bei Natterer) dagegen weniger; man muss daher schliessen, dass es ein Uebergangstadium geben werde, in welchem die Gase dem Mariotte'schen Gesetze folgen. Aus den vorliegenden Daten lässt sich berechnen, dass dieser Uebergang bei gegen 53 Atmosphären-Druck stattfinden wird. Es ist demnach, falls die vorliegenden Beobachtungen richtig sind, das Gesetz von Mariotte richtig nur für einen bestimmten hohen Druck; vordem condensiren sich die Gase stärker, nachdem geringer.

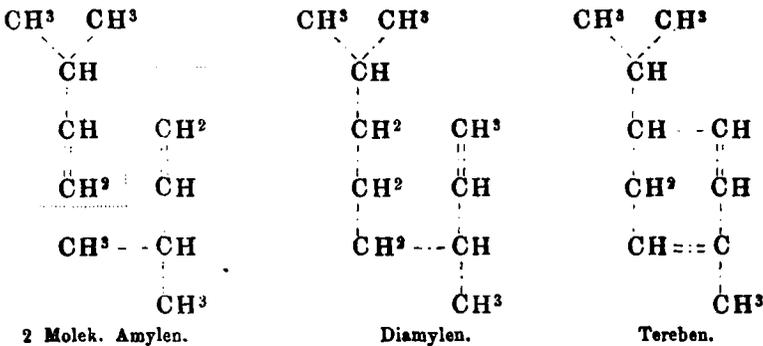
Da eine solche Folgerung von fundamentaler Bedeutung für die ganze Gastheorie ist, so hat es Hr. Mendelejeff unternommen, neue Versuche über die Compression der Gase anzustellen. Die Versuche von Regnault gehen nur bis zu 30 Atmosphären und sind durchaus nicht ganz zweifellos; die Verdichtung der Gase an der Oberfläche der Gefässe wurde nicht berücksichtigt und die Gase nicht vollständig getrocknet. Die Vorbedingungen für diese, in grossem Maassstabe auszuführenden Versuche sind schon erfüllt. Um die hohen Drucke, bis zu 150 Atmosphären, zu messen, gedenkt Hr. Mendelejeff ein complicirtes Manometer anzuwenden. Um alle Versuche vergleichbar zu machen und die Condensation der Gase an den Wandungen zu eliminiren, soll die Gewichtsmethode angewandt werden, die bis jetzt für hohe Drucke noch nicht benutzt worden ist. Bei der Wichtigkeit dieser Unternehmung lässt sich nur hoffen, dass die mechanischen Schwierigkeiten keine unüberwindbaren sein werden.

Hr. Dmochowsky hat das flüssige Metabromtoluol untersucht. Um dasselbe von dem festen Parabromtoluol vollständig zu trennen, wurde die in der Kälte abgepresste Flüssigkeit wiederholt mit der Chromsäuremischung gekocht, so lange als sich noch Parabrombenzoesäure bildete; es hinterbleibt alsdann eine bedeutende Menge des flüssigen Bromtoluol's, das beim Oxydiren kaum Säure giebt. Das flüssige Bromtoluol oxydirt sich daher viel schwieriger, als das Parabromtoluol, weil sonst bei wiederholter Oxydation letzteres hinterbleiben müsste. Es fällt somit der Grund, der Fittig bewog, das flüssige Bromtoluol zur Reihe der Phtalsäure zu rechnen, weg.

Durch Lösen des reinen Metabromtoluol's in rauchender Schwefelsäure erhielt H. D. zwei Sulfosäuren. Das Baryumsalz der einen Säure $(C^7H^6BrSO^2)^2Ba + 2H^2O$ ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in Blättchen; das andere Salz ist leicht löslich und enthält kein Krystallwasser. Um die Stellung der Sulfogruppe in diesen Säuren zu bestimmen, wurden dieselben mit Natriumamalgam behandelt und die entbromten Säuren mit Aetznatron geschmolzen. Aus beiden

Säuren wurde so, wider Erwarten, Salicylsäure erhalten; es findet somit beim Schmelzen mit Kali eine Umsetzung statt. Beim Schmelzen der beiden Bromsulfosäuren mit Kali wurden aus beiden ebenfalls nur Salicylsäure erhalten.

Ihr Correspondent sprach über die Condensation des Amylens. Die von Erlenmeyer und W. v. Schneider als die wahrscheinlichste angenommene Formel des Diamylens (Ann. Chem. Pharm. 157,202) entspricht durchaus nicht dem chemischen Verhalten des letzteren. Sie erklärt nicht die Additionsfähigkeit des Diamylens, da in ihr keine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome stattfindet; sie erklärt nicht den Uebergang des Diamylens zum Butylen und Tereben; sie nimmt eine symmetrische Condensation an, was dem allgemeinen Condensationsgesetze widerspricht; sie gestattet keine weitere Condensation des Diamylens. Allen diesen Anforderungen wird durch folgende Formel des Diamylens genüge geleistet.



Bei dem Uebergange des Diamylens zum Butylen und Tereben tritt wahrscheinlich schon bei dem ersteren die geschlossene Benzolgruppe auf. Nach diesen Uebergängen liess sich mit Bestimmtheit aus dem Tereben die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ erwarten; nach der von mir aber angenommenen Formel des Diamylens konnte man voraussehen, dass von den vielen möglichen Cymolen sich hierbei das Isopropyl-methylbenzol bilden würde, welches zur Parareihe gehört. Die Bildung des letzteren aus dem Tereben ist denn nun auch durch den schönen Uebergang von Oppenheim nachgewiesen worden, welcher aber schon von Williams (Chem. News. II. 206) erhalten worden ist. Umgekehrt bestätigt dieser Uebergang die oben angenommene Formel des Diamylens.

Die Condensation des Amylens zu Tri- und Tetra-amylen lässt sich durch vollständig analoge Formeln ausdrücken:

