

Correspondenzen.

125. V. v. Richter aus St. Petersburg vom 10./12. Mai.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 6./18. April.

Hr. N. Tawildarow hatte aus München einige Mittheilungen, die das Acediamin betreffen, eingesandt. Es ist ihm auf keine Weise gelungen diesen, von Strecker beschriebenen Körper zu erhalten; weder aus Acetamid durch Einwirkung von Salmiak, noch aus Acetonitril durch Einwirkung von Ammoniak oder Jodammonium oder Acetamid und Salzsäure. Nach der Darstellungsweise von Strecker erhielt er nur ein Gemenge von HCl- Diacetamid mit Salmiak; er ist daher geneigt das HCl- Acediamin für ein Gemenge von Diacetamid mit Salmiak zu halten.

Ferner hat Hr. Tawildarow durch Erhitzen von Acetamid mit Aldehyd in zugeschmolzenen Röhren den Körper $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \\ \text{NH} \cdot \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \end{cases}$ erhalten. Derselbe bildet grosse prismatische Krystalle, schmilzt bei 169° und zersetzt sich theilweise beim Destilliren; Säuren scheiden aus ihm Aldehyd aus.

Durch Einwirkung von Methylcyanamid $\text{CH}^3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ auf Salmiak erhielt Hr. Tawildarow das Methylguanidin vor der Constitution $\text{C} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{NH} \\ \text{NH}^3 \end{cases}$; das Platindoppelsalz desselben krystallisirt in schiefen Rhomben.

Hr. Basarow in Kiew berichtet in einer vorläufigen Mittheilung, dass er durch Erhitzen von Oxamid mit Phosgen auf $170-180^\circ$ und Extrahiren mit kaltem Wasser einen Körper erhalten, der alle Eigenschaften der Parabansäure zeigte.

Hr. Borodulin widerlegte die Angabe von Mauméné, dass beim Einwirken von Salpetersäure-Silber auf Rohrzucker ein optisch neutraler Zucker entstehe. Er erhielt dabei stets nur etwas Invertzucker and oxalsaures- und Cyan-Silber.

Hr. Climenko hat durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pyrotraubensäure den Aether einer Dichlorpropionsäure erhalten. $\text{CH}^3 \cdot \text{OCl}^2 \cdot \text{CO}^2 \text{C}^2 \text{H}^3$ (siehe diese Ber. III. 465). Beim Erhitzen dieses Aethers mit Wasser auf 130° erhielt er nur Pyrotraubensäure und zugleich den Aether der letztern. Beim Kochen des Aethers der Dichlorpropionsäure mit Kalkmilch dagegen entsteht eine Säure, die sich ihrem Calcium- und Baryumsalz nach als die Carbaetoxylsäure von Wichelhaus charakterisirt.

Hr. A. Perepelkin, von der landwirtschaftlichen Academie in

Moskau, hat ausgedehnte Vegetationsversuche in künstlichem Boden mit Himalaya-Gerste angestellt, um die für die Absorption vortheilhafteste Verbindungsform der Phosphorsäure festzustellen. Er findet, dass das phosphorsaure Kali die reichste Körnerausbeute giebt, darnach folgt das Kalkealz — am schlechtesten dagegen wirkt das phosphorsaure Eisen. Es bestätigen diese Versuche die allgemeinen Annahmen, dass die Absorptionsfähigkeit der Phosphorsäuresalze ihrer Löslichkeit entspricht; sie widersprechen den entgegengesetzten Resultaten von Lewitzky, über welche ich in einer frühern Correspondenz (diese Berichte IV. 935) zu berichten hatte.

Die Hr. Beilstein und Kuhlberg haben versucht von dem bei 41° schmelzenden Chlorphenol (aus festem Chlornitrobenzol) den Uebergang zu der Oxybenzoësäure zu machen. Sie wirkten auf den Aether desselben mit Natrium und Kohlensäure, konnten aber keine Säure erhalten.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 4./16. Mai.

Hr. Butlerow theilte mit, dass es ihm endlich gelungen die schon früher angekündigte (s. diese Ber. III. 422.) Trimethylessigsäure in reichlicherer Menge darzustellen. Spuren des Nitrils erhielt er schon vor zwei Jahren bei der Einwirkung des tertiären Butyljodids $C(C^2H^3)^3J$ auf Cyankalium in alkoholischer und wässriger Lösung; im erstern Fall bildet sich aber hauptsächlich der Aethyläther des Trimethylcarbinols, im letztern wird das Trimethylcarbinol regenerirt. Mit Cyansilber und andern Cyansalzen wurden ebenfalls negative Resultate erhalten. Besser geht die Reaction bei der Einwirkung des Jodids auf trockenes Cyanquecksilber, nach der Gleichung.



In aetherischer Lösung werden nur Spuren des Cyanürs erhalten. Die Reaction ist sehr heftig und verlangt Abkühlung; aber auch so entweicht stets etwas gasförmiges Isobutylene. Das Produkt mit Wasser destillirt gab ein Oel, das mittelst Salzsäure vom Isocyanür befreit wurde. Die Portion des Oels, welche bei 90—120° siedete, enthält hauptsächlich das Nitril; — die höher siedenden Antheile, bis zu 200°, die die grössern Mengen ausmachen, bestehen wahrscheinlich aus polymeren Isobutylenen. Das Nitril siedet bei gegen 103°. Dasselbe wurde mit alkoholischem Kali in einem Digestor zersetzt, das Kaliumsalz mit Alkohol ausgezogen und mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat, zuletzt mit Phosphorsäureanhydrid entwässert, gab die gesuchte Trimethylessigsäure $C(CH^3)^3.CO^2H$. Dieselbe erstarrt sofort zu einer glasartigen Masse, welche von Krystallen durchsetzt ist; sie schmilzt bei 34—35° und siedet bei 161°. In Wasser ist sie schwer löslich und zerfliesst selbst bei längerem Stehen nicht. Das Baryumsalz $(C^3H^9O^2)^2Ba + 5H^2O$ krystallisirt in sternförmigen Nadeln

und verliert alles Wasser über Schwefelsäure; es ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Silbersalz $C^5 H^9 Ag O^2$ wird durch salpetersaures Silber in weissen Blättchen gefällt. Aus der neutralen wässrigen Lösung krystallisirt es in länglichen Blättchen, aus einer sauren Lösung aber scheidet es sich in kleinen Nadeln aus; dieses Verhalten ist das umgekehrte von dem, welches Erlenmeyer an dem Silbersalz der gewöhnlichen Valeriansäure beobachtet hat.

Ferner theilte Hr. Butlerow einige Beobachtungen über den Aethyläther der Jodessigsäure mit. Derselbe wurde nach Perkin und Duppa aus dem Chloroessigsäureäther dargestellt. Er siedet sehr constant bei $178-180^\circ$ und besitzt einen äusserst scharfen, die Augen angreifenden Geruch. Mit Natronlauge entfärbt bräunt er sich sehr rasch durch Jodausscheidung. Durch Alkalien wird der Aether in der Kälte nur langsam, beim Kochen aber rasch zersetzt.

Hrn. Flawitzky ist es gelungen aus Amylen nur mittelst Schwefelsäure Amylalkohol darzustellen, während Erlenmeyer diese Angabe von Berthelot bestritten hat (Krit. Zeit. 8. 362). Das Amylen wird durch einen Kohlensäurestrom verflüchtigt in verdünnte Schwefelsäure geleitet, mit Anwendung des Apparates von Butlerow (Ber. III. 422.). Ueber die Hälfte des Amylens wird absorbirt, das übrige condensirt sich zu Diämylen. Die Schwefelsäurelösung mit Wasser destillirt giebt bei $102-104^\circ$ siedenden Amylalkohol.

Hr. stud. Shdanow hat die Einwirkung von gebromtem Bromacetyl auf Zinkmethyl untersucht; die Reaction wurde nach dem für die Gewinnung tertiärer Alkohole üblichen Verfahren ausgeführt. Es resultirte ein Alkohol, der bei $110-112^\circ$ siedete; die Analyse gab Zahlen, die zwischen den Formeln $C^5 H^{13} O$ und $C^6 H^{14} O$ lagen. Das Chlorür dieses Alkohols siedete bei $86-89^\circ$ und entsprach nach einer Chlorbestimmung der Formel $C^5 H^{11} Cl$. Beim Oxydiren des Alkohols mit Chromsäuremischung wurde nur Essigsäure und geringe Mengen Aceton erhalten.

Hr. Butlerow theilte hierzu mit, dass Hr. Anitow auf gleiche Weise, durch Einwirkung von gebromtem Bromacetyl auf Zinkäthyl, einen Decylalkohol $C^{10} H^{22} O$ erhalten, bei $155-157^\circ$ siedete, und dass, darnach zu schliessen, der von Hr. Shdanow erhaltene Alkohol wahrscheinlich ein Hexylalkohol war. Demnach würde bei dieser Reaction der Eintritt von vier Alkoholradikalen stattfinden.

Hr. stud. Garainow hat durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das tertiäre Butyljodid $C(CH_3)_3 J$ das Trimethyläthylformen $C \begin{matrix} ((CH_3)_3 \\ | \\ C, H_6 \end{matrix}$ erhalten. Die Reaction ist sehr energisch und erfordert Abkühlung. Der erhaltene Kohlenwasserstoff, durch Brom geleitet und mit Natrium entwässert, siedete bei $43-48^\circ$. Die Formel $C_6 H_{14}$ wurde durch die Analyse und eine Dampfdichtebestimmung festgestellt.

Hr. stud. Zalessky hat die Einwirkung von HCl-Säure auf das Isobutylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}::\text{CH}_2$ untersucht. In der Kälte findet keine Reaction statt; aber beim Erhitzen des Butylens mit concentrirter Salzsäure auf 100° wurde das tertiäre Butylchlorid $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ erhalten. Es siedete bei $50-51^\circ$ und gab Trimethylcarbinol. Demnach verhält sich die Salzsäure zum Isobutylen wie die HJ-Säure.

Alle diese Untersuchungen sind in dem Laboratorium des Professors Butlerow ausgeführt.

Hr. Popoff hatte aus Bonn zwei Abhandlungen eingesandt. Die eine bezieht sich auf die Oxydation der Ketone. Das Methylbenzylketon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chlorür der Phenyllessigsäure erhalten, siedet bei $214-216^\circ$ und verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natron. Es ist identisch mit dem Keton, welches Radziszefsky durch Destillation von Essigsäure mit Phenyllessigsäure erhalten. Beim Oxydiren zerfällt es in Benzoesäure. Das Aethylbenzylketon auf ähnliche Weise erhalten, siedet ohne Zersetzung bei $225-226^\circ$, specif. Gew. 0,998 bei $17,5^\circ$. Es verbindet sich nicht mit saurem schwefligsaurem Natron. Bei der Oxydation giebt es Benzoesäure und Propionsäure.

Die andere Abhandlung umfasst Untersuchungen, die Hr. Popoff in Gemeinschaft mit Hr. Th. Zincke ausgeführt, betreffend die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die interessanten Resultate, welche ein neues Mittel zur Bestimmung der Constitution der Alkoholderivate ergeben, sind unterdessen schon in diesen Berichten veröffentlicht worden.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg theilen mit, dass sie durch Nitriren des bei 212° schmelzenden Dinitronaphtalins mittelst Salpeter-Schwefelsäure zwei Trinitronaphtaline erhalten haben. Das eine schmilzt bei 208° und ist wahrscheinlich mit dem Trinitronaphtalin von Laurent (Schmp. 214°) identisch; das andere schmilzt bei 147° .

Hr. G. Schmidt hat aus dem Nitroazobenzol durch Reduction mit Schwefelammonium das Amidoazobenzol erhalten $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$; es erwies sich als identisch mit dem durch Umlagerung des isomeren Diazoamidobenzols entstehenden. Es ist somit der von Kekulé angenommene Uebergang einer Diazoverbindung zur Azoverbindung direct nachgewiesen. Neben dem Amidoazobenzol bildete sich auch Amidohydrazobenzol.

Hr. A. Borodin berichtet über seine Untersuchungen die Condensation des Valerals betreffend. Schon im Jahre 1864 hatte er gezeigt, dass sich bei der Einwirkung von Natrium auf Valeral kein Natrium-Valeral bildet, sondern Valeriansäure, Amylalkohol, ein neuer Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ und ein Condensationsprodukt $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ entstehen. Weitere Untersuchungen weisen noch die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$

und das Condensationsprodukt $C_{20}H_{38}O_2$ nach. Alle die früher beschriebenen Körper sind nur die Endprodukte der Natriumeinwirkung. Wenn die Reaction nicht zu Ende geführt wird, so bilden sich andere Zwischenprodukte, aus welchen die Endprodukte entstehen. Die erste Wirkung des Natriums auf Valeral besteht in einer Condensation, wobei sich Wasser ausscheidet und Aetznatron bildet. Die weitere Reaction beruht auf der Wirkung des Natrons und des nascirenden Wasserstoffs. Die Zwischenprodukte sind: 1) Ein neues polymeres Valeral $n(C_{10}H_{18}O)$; es bildet eine dicke, zähe, öltartige Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und sich mit saurem schwefligsaurem Natron nicht verbindet. Bei der Destillation verwandelt es sich in Valeral. In reinem Zustande wird dieser Körper durch Einwirkung von festem Kalibhydrat auf Valeral bei 0° erhalten. 2) Ein Condensationsprodukt $C_{20}H_{38}O_2$, eine öltartige Flüssigkeit, die bei $260-290^\circ$ ohne Zersetzung destillirt, specif. Gew. $0,900-0,8950$. Verbindet sich nicht mit saurem schwefligsaurem Natron. Dieser Körper gehört noch zur Amylreihe, da er beim Erhitzen mit Alkalien in Valeriansäure, Amylalkohol und etwas Valeral zerfällt. 3) Das Condensationsprodukt $C_{10}H_{18}O$, welches gleichzeitig von Borodin, Riban und Kekulé entdeckt wurde. Es ist ein Aldehyd, der sich mit saurem schwefligsaurem Natron verbindet, und bildet eine öltartige Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruch, die bei 195° siedet, — specif. Gew. $0,862$ bei 0° und $0,848$ bei 20° . Bei der Oxydation giebt es eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$, die sich als identisch mit der Säure erwies, die Hr. Borodin früher als Isocaprinsäure beschrieben. Durch weitere Zersetzung dieser Produkte erklären sich alle Phasen der Einwirkung des Natriums auf Valeral und die Bildung der früher (1864) beschriebenen Produkte. Das Produkt $C_{20}H_{38}O_2$ entsteht aus dem polymeren Valeral durch Wasserelimination; der Amylalkohol und die Valeriansäure aus dem erstern Produkt durch Einwirkung von Natron; der Alkohol $C_{10}H_{22}O$ entsteht durch H-Addition aus dem Aldehyd $C_{10}H_{18}O$; das hochsiedende Produkt $n C_{10}H_{18}O$ entsteht durch Polymerisirung von $C_{10}H_{18}O$. Durch Einwirkung hoher Temperatur, Alkalien, Chlorzink, Salzsäure etc. auf Valeral entstehen dieselben Produkte.

Ferner berichtete Hr. Borodin, dass er aus dem Oenanthol ganz ähnliche Produkte erhalten. Bei der Einwirkung von festem KHO in der Kälte entstehen zwei polymere Oenanthole, — das eine ist fest und krystallinisch, das andere oelförmig. Beide geben bei der Destillation Oenanthaldehyd und weitere Condensationsprodukte, unter Wasseranscheidung.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf gew. Aldehyd hat Hr. Borodin ein Condensationsprodukt erhalten, welches sehr ähnlich ist mit dem von Würtz (diese Ber. V. 326.) beschriebenen. Während aber

der Körper von Würtz bei der Destillation in Wasser und Crotonaldehyd zerfällt, gab das Produkt von Hrn. Borodin hauptsächlich nur gewöhnlichen Aldehyd.

.128. A. Henninger, aus Paris den 27. Mai 1872.

Academie, Sitzung vom 13. Mai.

Hr. Arn. Thenard theilte mit, dass Kohlensäure unter dem Einflusse dunkler electricischer Entladungen in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt wird; ein Theil des Sauerstoffs wird ozonisirt. Er führte den Versuch mittelst der früher beschriebenen Röhre von Houseau (zur Ozonbereitung) aus.

Hr. L. Cailletet hat den Einfluss des Druckes auf das Spectrum des electricischen Funkens in Gasen studirt. Der Funken, der bei gewöhnlichem Drucke sehr wenig leuchtend ist, erlangt mit dem Drucke eine hohe Lichtstärke; bei 40—50 Atmosphären Druck tritt ein Moment ein, wo die Gasschicht der Electricität einen solchen Widerstand entgegensetzt, dass der Funken trotz grosser Nähe der Electroden plötzlich nicht mehr überschlägt. Das Spectrum des Funkens nimmt mit dem Drucke an Glanz zu; die Linien desselben verwischen sich mehr und mehr und bei circa 40 Atmosphären sind dieselben kaum noch zu bemerken, so dass das Spectrum fast continuirlich erscheint.

Die HHrn. Lamy und Scheurer-Kestner theilten in Folge der Abhandlung von Peronne über die Gegenwart von Selen in roher Schwefelsäure der Academie mit, dass sie schon vor Jahren ähnliche Beobachtungen veröffentlicht.

Hr. Jos. Boussingault hat den Kohlenstoff im Meteoreisen bestimmt. Meteoreisen von Caille (*Alpes maritimes*) und von Lenarto ergaben bei der Analyse:

	Caille.	Lenarto.
Eisen	89,68	91,50
Nickel	8,83	8,58
Gebundener Kohlenstoff	0,12	0,00
In Säuren unlösliche und nicht bestimmte Stoffe .	0,42	0,30
	<u>100,00</u>	<u>100,38.</u>

Das Meteoreisen von Lenarto enthält keinen Kohlenstoff, dagegen Spuren Kupfer.

Hr. H. Byasson hat durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chloral bei gewöhnlicher Temperatur einen in Prismen krystallisirenden Körper erhalten, der bei 77° schmilzt und bei 123° siedet. Er stellt für denselben die Formel C_2HCl_3O, H_2S auf. Derselbe