

Die Gesteine der zweiten Gruppe zeigen sich unter dem Mikroskop aus einem rhombischen, gut theilbaren Minerale, etwas Magnet-eisen, Diallag oder Bronzit zusammengesetzt.

Die chemische Zusammensetzung dieser Gesteine zeigt zum Theile die gewöhnliche des Serpentin, theils weicht sie, wie die vorgenommenen Analysen ergaben, bedeutend von derselben ab. So enthält ein Serpentin von Heiligenblut nur 8.4 pCt. Wasser. Härteversuche an diesen Gesteinen ergaben, dass sie aus wenigstens zwei Mineralien bestehen müssen, einem von der Härte des Talkes und einem anderen von Feldspathhärte. Schlemmversuche und Analyse des feinsten Schlemmpulvers führten zu keinem Resultate, da der Unterschied in den specifischen Gewichten der beiden Mineralien zu gering ist. Durch Vergleiche mit Analysen von Bronziten und Bastiten gelangte ich zur Ansicht, dass die Gesteine der zweiten Gruppe Bronzit-Bastit-Gesteine seien, deren wechselnde chemische Zusammensetzung sich aus dem Ueberhandnehmen oder Zurücktreten eines der beiden Gemengtheile erklärt.

Die mikroskopische Untersuchung, welche nur ein rhombisches Mineral nachwies, stimmt mit dieser Ansicht vollkommen überein. Bastit wäre das weiche, Bronzit das harte Mineral. Gesteine von Heiligenblut in Kärnten, Windisch-Matrey in Tirol, Greiner im Zillertal, Mayo in Irland u. s. w. gehören in diese Gruppe.

160. Felix Wreden, aus St. Petersburg vom 2./14. und 13./25. April 1873.

H. Petriew hat eine ausführliche Abhandlung über Azoderivate aus flüssigem und festem Nitrotoluol sowie über Oxydationsproducte aus Azobenzol in den Verhandlungen der Naturforschergesellschaft zu Odessa (1873) veröffentlicht, aus welcher ich folgende neue That-sachen und Zusätze (S. d. Ber. IV, 934 u. Zeitsch. f. Ch. VI, 30, 265 u. 266) mittheilen will.

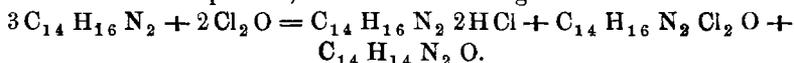
Reines β -Azotoluol¹⁾ ist blos durch Oxydation aus der ent-sprechenden reinen Hydroverbindung erhalten; es schmilzt bei 144⁰ bis 145⁰, sublimirt unzersetzt, löst sich schwieriger in Alkohol, als α -Azotoluol. β -Mononitroazotoluol (Schmelzp. 76⁰) und β -Di-nitroazotoluol (Schmelzp. 1100⁰) werden beim Erwärmen von β -Azotoluol mit Salpetersäure (sp. Gw. 1.4) erhalten. Beim Erkalten einer alkoholischen Lösung scheiden sich gelbe Nadeln des Dinitro-

¹⁾ Um Raum zu sparen bezeichne ich die vom flüssigen Nitrotoluol abstam-menden Verbindungen mit α -, die vom festen mit β -.

körpers aus; aus der Mutterlauge wird der Mononitrokörper in weissen Nadeln erhalten. Stärkere Salpetersäure (1.54) führt β -Azotoluol in dasselbe Trinitroazoxytoluol (Schmp. 201), welches früher (l. c.) aus α -Azotoluol erhalten worden ist, über. β -Monobromazotoluol, durch directe Einwirkung von Brom erhalten, stellt concentrisch gruppirte Nadeln dar (Schmp. 136°), welche in Alkohol und Aether schwerlöslich, leicht löslich in Chloroform und Benzol sind, in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren.

β -Mononitroazoxytoluol (Schmp. 84°) und β -Dinitroazoxytoluol (Schmp. 145°) werden durch Erwärmen von β -Azoxytoluol (Schmp. 59°) mit HNO_3 (1.4) erhalten. Beide krystallisiren in gelben Nadeln und können durch Alkohol, in welchem die Dinitroverbindung unlöslich ist, getrennt werden. Stärkere Salpetersäure giebt das obenerwähnte Trinitroazoxytoluol (Schmp. 201°. Ausser Monobromazoxytoluol (Melms, d. Ber. III, 552) hat H. Petriew durch Auflösen von β -Azoxytoluol in nicht gekühltem Brom β -Dibromazoxytoluol, als in Alkohol schwierige lösliche Nadeln (Schmp. 138°) erhalten.

α -Hydroazotoluol (Schmp. 165°) ist in trockenem Zustande bei Luftabschluss beständig, wird aber von Alkohol oder Wasser in Azo- und Azoxytoluol übergeführt, rascher beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder mit Thierkohle. Salpetrige Säure wandelt α -Hydroazotoluol vollständig in Azoxytoluol um. Wird trockenes Unterchlorigsäuregas in eine ätherische Lösung von α -Hydroazotoluol geleitet, so erhält man ein in Wasser leicht lösliches weisses Pulver; letztere Lösung giebt mit Silber- und Kupferniträt unlösliche Niederschläge, aus welchen Alkalien einen krystallinischen, in Wasser schwer-, in Alkohol und Aether leicht löslichen (Schmp. 112°) in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden Körper abscheiden, welcher, nach der Analyse des Salzes $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (gef. 58.86 pCt. C und 6.65 pCt. H), ein isomeres Tolidin zu sein scheint, doch sind die Salze noch nicht genauer untersucht. Ausserdem bilden sich bei Einwirkung von Unterchlorigsäuregas auf α -Hydroazotoluol in ätherischer Lösung Azoxytoluol und ein Additionsproduct, nach der Gleichung:



Wird Azobenzol in essigsaurer Lösung mit Chromsäure in zugeschnittenen Röhren bei 150—250° oxydirt, so erhält man Azoxybenzol. Wird Azobenzol wiederholt mit HNO_3 (1.54) gekocht, bis die Lösung farblos bleibt, so krystallisiren beim Erkalten lange Nadeln von Trinitroazoxybenzol aus, welches identisch mit G. Schmidt's Trinitroazoxybenzol ist. Aus der Mutterlauge scheidet Wasser eine klebrige Masse ab, welche aus alkoholischer Lösung in langen gelben Nadeln (Schmp. 85°) anschießt. Zwei Verbrennungen führen zu der

Formel des Dinitrobenzols (Gef. 42.43 — 42.32 pCt. C u. 2.50 — 2.7 pCt. H. Um die intermediären Oxydationsproducte darzustellen, wurde Trinitroazoxybenzol, in concentrirter Salpetersäure gelöst, mit Chromsäure in zugeschmolzenen Röhren circa 12 Stunden bei 180°—200° oxydirt, das Reductionsproduct mit Wasser ausgefällt, mit Aether und Alkohol gewaschen; aus Salpetersäure, Benzol oder Chloroform umkrystallisirt, bildet es undeutliche Körner, oder feine Nadeln (Schmp. 102°.) Die Analysen führen zu der Formel eines Dioxytrinitroazobenzols (Oxytrinitroazoxybenzol).

$C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O_2$ (Gef. 41.28—41.22—41.24 pCt. C, 2.28 bis 2.25—2.21 pCt. H u. 19.96 pCt. N). Wird letzteres weiter oxydirt unter den angeführten Bedingungen, so bildet sich Trioxytrinitroazobenzol $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O_3$ (Gef. 39.07—39.48 pCt. C u. 2.17 bis 1.92 pCt. H); dasselbe scheidet sich aus Chloroform, oder Aether, in denen es leicht löslich ist, als Oel ab, welches allmählig zu einer gelben Krystallmasse erstarrt (Schmp. 52); beim Schmelzen auf einem Uhr-glas explodiren die Krystalle.

In der Chemischen Gesellschaft sind folgende Mittheilungen gemacht worden:

Hr. A. Jeltelow hat Methylbromid mit dem 15—20fachen Volum Wasser und überschüssigem Bleioxyd (od. Bleicarbonat) einige Stunden bei 140—150° in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt und nach beendeter Einwirkung Bromblei, Aethylenglycol nebst Spuren von Aethylenoxyd als einzige Reactionsproducte erhalten. Mit Aethylenchlorid verläuft die Reaction in derselben Richtung (bei 170°). Auf die Thatsachen gestützt, nimmt Hr. J. an, dass die Bildung von Aldehyd, bei Einwirkung von Wasser allein auf Aethylenbromid (Carli u. Ann. Ch. u. Pharm. 131.173) durch die Gegenwart von freier, bei der Reaction sich bildender Bromwasserstoffsäure bedingt sei.

Propylenbromid giebt unter den angeführten Bedingungen Aceton; dagegen bei 93° siedendes Propylenchlorid (bei 170°) — Aceton, Propylynglycol und Spuren einer Silbersalze reducirenden Substanz (Propylenoxyd, od. Propylaldehyd). Aus 24 Gr. Propylenchlorid sind 2.5 Gr. Aceton und 5 Gr. wasserfreien Propylynglycols (Sdp. 185 bis 186°) erhalten worden. Folglich bildet sich Aceton, gleichviel, ob in der Flüssigkeit freie Haloidwasserstoffsäure enthalten ist (Linne-mann Ann. Ch. u. Pharm. 161.59), oder nicht.

Hr. D. Mendelejew hat eine Mittheilung über die Atomgewichte von Cerium, Didym und Lanthan gemacht. Da die Abhandlung in deutscher Sprache erscheinen wird, so beschränke ich mich auf folgendes fragmentarische Referat. M. hält die von ihm früher (Ann. Ch. u. Pharm. Suppl. 8.133) vorgeschlagenen Abänderungen an den Atomgewichten besagter Metalle aufrecht und theilt nähere Betrachtungen über Rammelsberg's bezügliche Einwürfe (d. Ber. VI, 84) mit.

Dem braunrothen (sechsgliedrigen) Ceroxydsalze Rammelsberg's $3 (\text{Ce SO}_4) \text{ Ce}_2 (\text{SO}_4)_3 21 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{Ce} = 92$) giebt M. die Formel $\text{Ce}_2 \text{ O}_3 (\text{SO}_3)_3 \text{ Ce}_2 \text{ O}_4 (\text{SO}_3)_4 24 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{Ce} = 138$). In dem zweiten Salze Rammelsberg's

$\text{Ce SO}_4 2 (\text{Ce}_2 (\text{SO}_4)_3) 9 (\text{Am}_2 \text{ SO}_4) 12 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{Ce} = 92$), von orangerother Farbe, welches Mendelejew's Anschauungsweise widerspricht, weil es bei $\text{Ce} = 138$ zu einem unmöglichen Oxyde $\text{Ce}_{10} \text{ O}_{21}$ führt, nimmt Letzterer das Oxyd Ce O_2 an, was völlig mit den analytischen Daten von Rammelsberg übereinstimmt. In solchem Falle lässt sich die Zusammensetzung des besagten Doppelsalzes durch die Formel $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 3 (\text{Am}_2 \text{ SO}_4) 4 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{Ce} = 138$) ausdrücken, welche noch genauer mit Rammelsberg's gefundenen Mittelwerthen übereinstimmt, als dessen Formel. Nämlich:

	Mittelwerthe nach Rammelsberg	Ber. nach Rammelsberg's Formel ($\text{Ce} = 92$): $\text{Ce SO}_4 2 (\text{Ce} (\text{SO}_4)_2) 2 (\text{Am}_2 (\text{SO}_4)_3) 12 \text{ H}_2\text{O}$.	Differenz zwischen den ber. u. gef. Werthen	Ber. nach Mendelejew's Formel $\text{Ce} = 138$: $\text{Ce} (\text{SO}_4)_2 3 (\text{Am}_2 \text{ SO}_4) 4 \text{ H}_2\text{O}$	Differenz zwischen den ber. u. gef. Werthen
$\text{Am}_2 \text{ O}$	19.17	18.45	+ 0.72	19.55	- 0.38
SO_3	50.01	50.47	- 0.46	50.13	- 0.12
Ce O_2	21.85	22.34	- 0.49	21.30	+ 0.55
$\text{H}_2 \text{ O}$	8.97	8.52	+ 0.20	9.02	+ 0.15
		im Mittel	+ 0.47	im Mittel	+ 0.27

Da die übrigen bekannten Cersalze auch nach Rammelsberg dem neuen Atomgewicht nicht widersprechen, so theilt M. alle Cersalze in folgende 3 Classen: Ceroxydulsalze ($\text{Ce}_2 \text{ X}_6$ od. Ce X_3), Ceroxyduloxysalze ($\text{Ce}_2 \text{ X}_6 \text{ Ce}_2 \text{ X}_{8-1}$ od. $\text{Ce}_2 \text{ X}_7$; vielleicht noch $\text{Ce}_3 \text{ X}_8$) und Ceroxydsalze ($\text{Ce}_2 \text{ X}_8$ od. Ce X_4 früher $\text{Ce}_3 \text{ O}_4$). Auf Rammelsberg's Bemerkung, dass Ceroxyd Salzsäure zersetze, wozu die zur selben Gruppe gehörigen Bioxyde, Ti O_2 u. Zr O_2 , wenn die Formel des ersteren Ce O_2 ist, nicht befähigt sind, erwidert M. unter Anderem,

dass daraufhin auch H_2SO_4 und H_2TeO_4 als einander nicht analoge Verbindungen anzusprechen wären, dass in der paaren Reihe (Gr. IV) TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , LaO_2 , ThO_2 Ceriumoxyd den Charakter eines Hyperoxyds besitzen kann, weil es den Uebergang von den ersteren zwei sauren Bioxyden zu den letzteren zwei Basen vermittelt. Auf Rammelsberg's Hinweis, dass Didymoxyd dem Cadmiumoxyd isomorph sei, sowie Ceroxyd dem Magneteisenstein, was gegen die Formeln Di_2O_3 und CeO_2 spreche, erinnert M. an den von Rammelsberg beobachteten Isomorphismus zwischen $FeNb_2O_6$, $FeWO_4$, Ta_2O_5 , WO_3 , TiO_2 .

Hr. A. Popow hat bei Oxydation von Dibenzylketon $(C_6H_5CH_2)_2CO$ (5 Gr.) mit Kaliumbichromat (15 Gr.) und Schwefelsäure (5 Gr. in 100 C.C. Wasser) Benzoëssäure und Kohlensäuregas erhalten. Das Auftreten letzteren Gases, statt der erwarteten Phenylessigsäure, dürfte eine Erklärung in der schon von Müller und Strecker beobachteten leichten Oxydirbarkeit der Phenylessigsäure finden. Ueber Dibenzylketon theilt er mit, dass 150 Gr. phenylessigsäuren Calciums bei der trockenen Destillation 55 Gr. Rohproduct liefern, welches nach Zusatz von Natriumbisulfit krystallisirt, und zwar bildet sich keine Doppelverbindung, sondern die Krystalle stellen reines Dibenzylketon vor, welches bei 30^0 schmilzt und bei $320-321^0$ siedet.

Die Regelmässigkeit bei der Oxydation der Benzoësäureketone wird an dem Propylphenylketon bestätigt, indem letzteres als Oxydationsprodukte (5 Gr. Keton, 30 Gr. $K_2Cr_2O_7$, 10 Gr. H_2SO_4 in 100 C.C. Wasser) Benzoë- und Propionsäure liefert. Aus 200 Gr. Calciumbutyrat und 166 Gr. Calciumbenzoat (in 10 Portionen) sind 164 Gr. Rohproduct erhalten worden. Reines Propylphenylketon ist eine farblose Flüssigkeit (sp. Gew. 0,992 bei 15^0), von aromatischem Geruch, welche bei $218-221^0$ siedet und mit Natriumbisulfit keine krystallinische Doppelverbindung liefert.¹⁾

Ausserdem hat Hr. A. Popow gefunden, dass gewöhnlicher Amylalkohol, nachdem er mit Alkali- oder Chlorcalciumlösung (nach Chapman) bearbeitet worden ist, beim Fractioniren keine zuerst übergehenden, die Polarisations Ebene stärker drehenden Fractionen liefert. Dagegen gelingt es durch directes Fractioniren von käuflichem Amylalkohol stärker drehenden Alkohol darzustellen.

Hr. Tschirvinsky berichtet über einige Derivate des Monoxyazobenzols (Phenoldiazobenzol). Reines Monoxyazobenzol krystallisirt in ziegelrothen rhombischen Prismen (Schmp. 150^0), ist in siedenden schwachem Weingeist und Toluol löslich, etwas in siedendem Wasser, die ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen gallertartigen Niederschlag, welcher beim Stehen krystallinisch wird. Salpetersäure wandelt das Monoxyazobenzol in Pikrinsäure um. Benz-

¹⁾ Vergl. hierzu Schmidt und Fieberg, S. 498 dieses Heftes.

oxyazobenzol (Schmp. 136°) $C_{12}H_9N_2O$ (C_7H_5O) ist leicht löslich in Toluol, schwieriger in Aether, am wenigsten in Weingeist, krystallisirt in Tafeln, Warzen, oder Tetraëdern. Monosulfooxyazobenzolsäure $C_{12}H_9N_2O(HSO_3)$, durch Erwärmen von 1 Th. Oxyazobenzol mit 3—4 Th. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten und durch das Baryumsalz gereinigt, stellt in Wasser leicht lösliche, wohlausgebildete Octaëdercombinationen dar. Das schwerlösliche Baryumsalz $C_{12}H_9N_2O(ba SO_3) + H_2O$ krystallisirt in goldgelben Blättchen. Das leichtlösliche Cu-salz und das Mg-salz enthalten 3 H_2O , das Kaliumsalz ist wasserfrei.

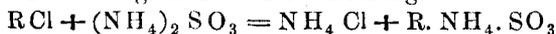
Die HH. A. Buttlerow und B. Gorjainow (S. d. Ber. VI, 196), mit Versuchen zur Polymerisation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} aus der Aethylenreihe beschäftigt, theilen weiter mit, dass Aethylen weder durch Schwefelsäure (selbst rauchende) noch durch Fluorbor bei anhaltendem Erhitzen des Gemenges bis auf 200° polymerisirt werde. Mit Schwefelsäure liefert Aethylen (bei 160°) eine reichliche Ausbeute an Alkohol (l. c.). Propylen wird von Schwefelsäure und Fluorbor schon bei Zimmertemperatur polymerisirt. Ebenso Isobutylene. So erhält man beständig bei Darstellung von Trimethylcarbinol aus Isobutylene, wozu schwächere Schwefelsäure (3 Th. engl. Schwefels., 1 Th. Wasser) angewandt wird, ein neutrales Oel, welches zur Hälfte bei 173—176° siedet; der übrige Theil geht von 176—215° über. Die bei 173—176° übergende Fraction besteht aus Isotributylene $C_{12}H_{24}$. Isodibutylene scheint somit bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylene sich nicht zu bilden. Hr. A. Buttlerow bemerkt, dass er bei Darstellung von Trimethylcarbinol nach Linnemann (aus Isobutyljodür, Essigsäure und feuchtem Silberoxyd) nicht die von Letzterem angegebene Ausbeute an reinem Trimethylcarbinol habe erzielen können, dass die erhaltene alkoholartige Flüssigkeit ein Gemenge von Trimethylcarbinol und Isobutylalkohol vorstelle. Hr. B. möchte genauere Angaben über die angeführte interessante Bereitungsart ersteren Alkohols durch seine Notiz von Seiten Linnemann's hervorgehoben haben.

Hr. A. Buttlerow empfiehlt zur Darstellung von Methyljodür in einem Kolben mit zwei Rückflusskühlern, Methylalkohol mit der nöthigen Menge rothen Phosphors zu erhitzen unter beständigem Hinzufügen von Jod durch das weite innere Rohr eines von den zwei Kühlern. In 5—6 Stunden kann auf diese Art 1 Kgrm. Jod verarbeitet werden. Zur Darstellung von Isobutyljodür leitet er in 500 G. siedenden Isobutylalkohols gewaschenes Jodwasserstoffgas, welches in einem zweiten Kolben durch allmähliges Zuffiessenlassen von Wasser zu Jodphosphor entwickelt wird; zu beiden Seiten des Waschkugelapparates sind Sicherheitskugelhöhren angebracht. Die entsprechende Menge Jodphosphor wird auf einmal bereitet, indem in einem geräu-

migen, trockenen Kolben zu 1300 Gr. Jod 100 Gr. weissen Phosphors in grossen, trockenen Stücken auf einmal gebracht werden. Aus 500 Gr. Alkohol werden 1250 Gr. Jodür erhalten. Tertiäres Butyljodür bereitet Hr. A. Buttlerow indem er Isobutylen von wässriger Jodwasserstoffsäure (bei $+10^{\circ}$ gesättigte Lösung in dem von ihm beschriebenen (S. d. Ber. III, 422) Apparate unter beständiger Kühlung absorbiren lässt. Aus 200 Gr. Isobutyljodür dargestelltes Isobutylen liefert 130—140 Gr. tertiäres Butyljodür.

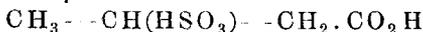
Hr. F. Flavitzky macht eine vorläufige Mittheilung über zwei von ihm dargestellte Amylene. Das eine Amylen, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Amyljodür aus inactivem Gährungsamylalkohol erhalten, siedet bei 25° , verbindet sich bei Zimmertemperatur mit Brom; bei Erwärmen auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren mit rauchender Salzsäure geht es vollständig in eine bei $85\text{---}86^{\circ}$ siedende Chlorwasserstoffverbindung über, welche mit Wasser gekocht einen über 100° siedenden Alkohol liefert. Das andere isomere Amylen siedet bei 35° , wird bei Einwirkung von P_2O_5 auf Aethyl-Amyläther erhalten, wobei ein Gas, wahrscheinlich Aethylen entweicht.

Hr. W. Hemilian hat gefunden, dass schwefligsaures Ammonium dem schwefligsaurem Kalium bei Darstellung organischer Sulfosäuren (Strecker) vorzuziehen ist. Bei anhaltendem Kochen der entsprechenden Haloödderivate mit einer wässrigen Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ verläuft die Reaction glatt nach der Gleichung



Durch Kochen des Reactionsproductes mit Bleioxyd und Zersetzen des gebildeten Bleisalzes mit H_2S wird die freie Sulfosäure dargestellt. Nach diesem Verfahren hat H. H. aus reinem α -brombuttersaurem Aethyläther die α -Sulfobuttersäure $CH_3 - - CH_2 - - CH \begin{matrix} \nearrow HSO_3 \\ \searrow HCO_2 \end{matrix}$ erhalten. Dieselbe ist identisch mit der vom Verfasser bei Einwirkung von $HClSO_3$ auf Buttersäure erhaltenen (d. Ber. VI, 196) sowie mit Hofmann und Buckton's Säure. Die Gruppe HSO_3 lagert sich als in's Normalbuttersäuremolekül eintretend an das mit CO_2H verbundene Kohlenstoffatom (wie Cl und Br) an.

Verfasser hat auch β -Sulfobuttersäure dargestellt. Zu dem Zwecke wurde Geuther's Aethyldiacetsäure durch Natriumamalgam nach Wislicenus in β -Oxybuttersäure $CH_3 - - CH(OH) - - - CH_2 . CO_2H$ übergeführt, aus dem erhaltenen Natriumsalz mittelst PCl_5 β -Chlorbuttersäurechlorid bereitet, aus letzterem der bei $150\text{---}160^{\circ}$ siedende Aethyläther. Durch Kochen dieses Aethers mit einer Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ ist die β -Sulfobuttersäure



dargestellt worden; sie stellt eine durchsichtige hygroskopische Gallerte dar. Die Pb-, Ba- und Ca-Salze krystallisiren nicht und wer-

den als flockige Niederschläge beim Versetzen der wässrigen Lösungen mit Alkohol erhalten. Das Ba-Salz hält hartnäckig 1 H₂O, welches erst bei 200° entweicht, wobei das Salz sich unter Bräunung theilweise zersetzt, zurück; bei 150° getrocknet, hat es die Zusammensetzung $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \cdot \text{SO}_3 \text{---} \text{CH}_2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Ba

Hr. A. Kurbatow hat α -Sulfopropionsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{HSO}_3)$ (CO_2H), bei Einwirkung von HClSO_3 (1½ Th.) auf Propionsäure (1 Th.) erhalten. Zur Beendigung der Reaction wird die Mischung erwärmt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, die gewöhnlich erhaltene freie Propionsäure abdestillirt, der Rückstand mit Bleioxyd gesättigt und das Bleisalz mit H₂S zersetzt. Zur Reinigung wird die Säure wiederholt in das Bleisalz übergeführt und aus letzterem mit H₂S abgeschieden. Die freie α -Sulfopropionsäure ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, wird beim Verdunsten der Lösungen als unkrystallinischer Syrup erhalten. Das Baryumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{BaSO}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist schwer löslich in Weingeist, leichter in Wasser (7.4 Th. Salz in 100 Th. Wasser), krystallisirt in farblosen, glänzenden Schuppen. Das Calciumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{CaSO}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird als flockiger Niederschlag beim Versetzen einer wässrigen Lösung mit Alkohol erhalten. Zum Vergleich wurde α -Chlorpropionylchlorid (aus Calciumlactat und PCl_5) in den Aethyläther übergeführt und aus letzterem mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ die α -Sulfosäure dargestellt, welche sich als vollkommen identisch mit der oben beschriebenen erwies. Sonst tritt auch bei Propionsäure der Rest HSO_3 bei Einwirkung von HClSO_3 an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom, wie Hemilion (S. oben) für die α -Sulfobuttersäure nachgewiesen hat.

Hr. B. Louguinin hat die Wärmemengen bestimmt, welche bei Bildung von Kalium- und Natriumacetat sowie von Kalium- und Natriumtrichloracetat frei werden, um den Einfluss, welchen die in das Säuremolekül eingetretenen Haloödatome auf die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation ausüben, zu studiren, da aus den Untersuchungen von Thomsen folgt, dass zum selben Typus gehörige Säuren gleiche bezügliche Wärmemengen entwickle. Das benutzte Verfahren war im Wesentlichen dasselbe, nach welchem Hr. L. in Gemeinschaft mit H. Berthelot die bei Doppelzersetzen der Phosphorchloride und des Phosphorbromids entwickelten Wärmemengen bestimmt hat. Die angewandten Alkalilösungen waren 0.75 — 2 Procent haltig. Vorläufig wurde bestätigt, dass Trichloressigsäure weder beim Lösen in Wasser, noch in 2 procentiger Alkaliflüssigkeit sich zersetze. Zur Berechnung der von 163.5 Grm. Trichloressigsäure bei Neutralisation entwickelten Wärmemenge diente die Formel

$$Q = \frac{163.5 \cdot s(\text{P. c. s} + a)(t_1 - t)}{p}$$

100 P = Gewicht (in Grm.) der im Calorimeter enthaltenen Flüssigkeit, c. s die Wärmecapacität derselben (durch besondere Versuche ermittelt), a das Gewicht aller Theile des Apparates mit deren Wärmecapacität multiplicirt, $t_1 - t$ die durch die Reaction bedingte Temperaturerhöhung; in letztere Angabe ist eine Correction (nach Pfaundler's Formel berechnet) auf die durch äussere Einflüsse bedingte Temperaturniedrigung angebracht; p das Gewicht (in Grm.) der zum Versuch genommenen Trichloressigsäure. Die beim Lösen in Wasser freiwerdende Wärme hat betragen: für reine Essigsäure (Schmp. 16.5, Siedep. 118°) 369 Cal., für reine Trichloressigsäure 2900 Cal.; beim Lösen von Essigsäure in Aetzkali sind gefunden worden, 13,499 Cal., in Aetznatron 13,468 Cal.; beim Lösen von Trichloressigsäure in Aetzkali 14,235 Cal., in Aetznatron 14,166 Cal. Folglich ist die bei Bildung von Kali- und Natronsalzen freiwerdende Wärmemenge nicht bloss durch den Typus (die Constitution) der Säuren bedingt, sondern auch durch die enthaltenen Elemente.

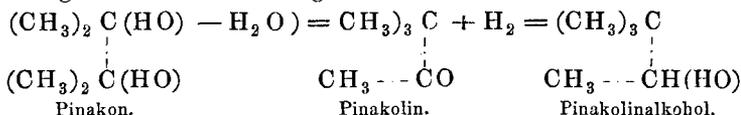
Hr. Maikopar hat gefunden, dass Dinitrochlorbenzol bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Aetzkali und Phenol den Aether $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_6H_5O$ liefert; letzterer krystallisirt in bei 65° schmelzenden Blättchen und wird durch Aetzkali in dinitrophenylsaurer Salz und Phenol zersetzt. Die aus dem Aether dargestellte Sulfosäure ist mit der Säure von Glutz nicht identisch. Ausserdem theilt Hr. M. mit, dass bei Einwirkung von P_2O_5 auf Phenol unter anderen Produkten Benzol erhalten werde.

Hr. A. Buttlerow berichtet über eine Reihe von Versuchen, welche angestellt worden waren, um zu einer ergiebigen Darstellungsart von Trimethylelessigsäure zu gelangen. Aus Isobutyljodür lässt sich dieselbe nicht vorthellhaft bereiten: bei Einwirkung von $HgCy_2$ 2KCy (in zugeschmolzenen Röhren bei 130—150°) werden geringe Mengen Cyauür erhalten, welches weiter verarbeitet Trimethylelessig- und, wie es scheint, gewöhnliche Valeriansäure liefert. Mit tertiärem Butyljodür reagirt das erwähnte Doppelsalz schon bei niedriger Temperatur¹⁾. Hr. B. verfährt folgendermaassen: ein Gemisch aus 100 Grm. tertiärem Butyljodür, 110 Grm. des fein gepulverten Doppelsalzes und 75 Grm. Talkpulver wird in einem von Wasser umgebenen Glasballon bei niedriger Temperatur stehen gelassen. Die Reaction beginnt von selbst und verläuft ruhig; nach 2—3 Tagen ist sie zu Ende. Das Reactionsprodukt, welches ausser Trimethylacetonitril²⁾ Trimethyl-Methylformamid enthält, wird mit Wasser als Oel gefällt,

¹⁾ Hr. Buttlerow bemerkt, dass diese Thatsache der Annahme widerspricht, nach welcher Halöide an Kohlenstoff, welches ausserdem keinen Wasserstoff bindet, reactionsunfähiger sein sollen, als wenn das Halöid gleichzeitig mit Wasserstoff von Kohlenstoff gebunden wird. S. Sarmanu: Monochlorcrotonsäure d. Ber. 1871, 732

²⁾ Ist krystallinisch; Schmp. + 15—16°; Sdp. 105—106°

getrocknet und einige Stunden mit rauchender Salzsäure bis auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Die erhaltene rohe Trimethyllessigsäure wird durch das Kaliumsalz und weiter durch Fractioniren gereinigt. Man erhält 14 Grm. reiner Säure. Von der Trimethyllessigsäure ausgehend will Hr. B. zu folgenden Körpern gelangen: Trimethyl-Aethylalkohol, Pentamethyl-Aethylalkohol und Trimethyl-Methylketon, welches nach Hrn. B., mit dem Pinakolin identisch sein könnte, da die von Friedel und Silva¹⁾ aus Pinakolinalkohol erhaltene Säure mit der Trimethyllessigsäure identisch zu sein scheint. In solchem Falle liesse sich die Constitution der bezüglichen Körper durch folgende Formeln wiedergeben:



Ihr Correspondent möchte gelegentlich Hrn. Jungfleisch's Untersuchungen über optisch inactive Camphersäuren (d. Ber. VI, 268) darauf hinweisen, dass die Mesocamphersäure, welche er für identisch mit der Säure von Hrn. Jungfleisch hält²⁾, mit grosser Leichtigkeit in eine andere inactive Modification (Paracamphersäure?) übergeht. In seiner bezüglichen Abhandlung (Ann. d. Chem. u. Pharm. 163, 330) steht: „Ich schlage vor, die neue Säure als Mesocamphersäure zu „bezeichnen, weil sie sich unter ähnlichen Bedingungen, wie die Mesoweinsäure (Dessaignes, Pasteur) und Mesakonsäure bildet, und „weil sie in eine optisch-inactive Säure übergehen kann, ganz wie „Mesoweinsäure in Traubensäure (Dessaignes). Diese Umwandlung „der Mesocamphersäure findet schon statt beim Umkrystallisiren aus „Wasser, oder schwachem Weingeist, vollständiger durch anhaltendes „Kochen mit ganz schwacher Salzsäure u. s. w.“

Es dürfte diese Säure mit der zweiten Säure von Jungfleisch (Paracamphersäure von Chautard?) identisch sein.

H. Ljubavin macht genauere Angaben über das Valeritrin ($\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N} = 3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + \text{NH}_3 - 3\text{H}_2\text{O}$) welches durch Erwärmen von 1 Vol. Valeral (aus der Natriumsulfitverbindung abgeschieden) mit 2 Vol. alkoholischer Ammoniakflüssigkeit bei 150° (ca. 40 Std.) erhalten wird. Zur Reinigung wird die chlorwasserstoffsäure Verbindung, welche einen nicht krystallisirenden Syrup vorstellt, mit Kalilauge versetzt, die freie Base mit Wasserdampf abgetrieben und in alkoholi-

¹⁾ Compt. rend. 76. 226.

²⁾ Ich will auf ein Experiment zurückkommen, welches schon früher angestellt worden war, um die Tauglichkeit einer Partie Glasröhren zu prüfen. Es wurde gewöhnliche Camphersäure mit Wasser bei 200° in zugeschmolzenen Röhren circa 6 Stunden erhitzt. Das erhaltene Produkt, obgleich quantitativ nicht genauer untersucht, schien identisch mit der mir wohl bekannten Mesocamphersäure.

scher Lösung mit Pikrinsäure ausgefüllt. Durch Umkrystallisiren aus erwärmten Alkohol gereinigt stellt das pikrinsaure Salz



lange gelbe Nadeln vor, welche bei 129—130° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer löslich sind (gefunden 0.88 Theile in 100 Theilen bei 17° gesättigter Lösung), leicht beim Erwärmen. Aus 100 Grm. Valeral werden ca. 30 Grm. pikrinsaures Salz erhalten. Die freie Base wird in reinem Zustande als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von grossem Dispersionsvermögen erhalten, welche unzersetzt bei 250—260° siedet und erwärmt dem Coniin ähnlich riecht; sie ist leicht löslich in Weingeist, Aether und schwachen Säuren, kaum löslich in Wasser oder wässrigen Alkalien; die Salze krystallisiren meistens nicht und werden durch Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, beim Kochen zersetzt. Natrium ist selbst bei 250° auf Valeritrin ohne Einwirkung; überhaupt zeigt letzteres grosse Beständigkeit. Das Chloroplatinat $2(C_{15}H_{27}N.HCl) + PtCl_4$ krystallisirt in durchsichtigen, spröden, orangefarbenen Körnern, welche in Weingeist leicht löslich sind, wenig in Wasser und Aether; in siedendem Wasser schmilzt es zu einem aufschwimmenden, allmählig in Lösung gehenden Oele. Mit Sublimat bildet die Chlorwasserstoffverbindung ein Doppelsalz $C_{15}H_{27}N.HCl + HgCl_2$ in rhomboëdrischen Krystallen, welche in siedendem schwachem Weingeist sich lösen und bei 86—88° schmelzen.

161. A. Henninger, aus Paris 28. April 1873.

Aus der Academie-Sitzung vom 24. Februar habe ich eine Arbeit des Hrn. E. Grimaux über die Erstarrungspunkte der Gemische von Essigsäure und Wasser zu erwähnen. Dieselben wurden in der Art bestimmt, dass man die Flüssigkeit auf 2—3° unter dem Erstarrungspunkt abkühlte, sie sodann aus der Kältemischung herausnahm, durch Umschütteln zum Erstarren brachte und den Punkt ablas, zu welchem das Thermometer rasch stieg und einige Zeit constant blieb. Die Methode stimmt fast völlig mit der von Rüdorff überein (diese Berichte III. S. 390). Die so erhaltenen Temperaturen liegen etwas höher als der Schmelzpunkt; beispielsweise ist der so bestimmte Erstarrungspunkt des Wassers + 0.8°.

Die folgenden Zahlen sind Mittelwerthe einer grossen Anzahl von Bestimmungen, die bis zu 0.8° untereinander differiren; sie zeigen, dass der niedrigste Punkt 37—38 pCt. Wasser, d. h. dem Gemische $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ entspricht.