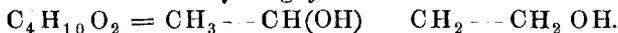


195. A. Henninger, aus Paris 27. Mai 1873.

Akademie, Sitzung vom 12. Mai.

Herr A. Wurtz giebt die Fortsetzung seiner Untersuchung über das neue Condensations-Product des Aldehyds, den Aldol $C_4H_8O_2$. Frisch destillirt bildet derselbe eine ziemlich leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, welche, sich selbst überlassen, nach und nach in den zähen Zustand übergeht; diese Umwandlung ist von bedeutender Wärme-Entwicklung und bedeutender Contraction begleitet. Wird Aldol einige Stunden lang in einem Luftstrome auf 60^0 erhitzt, so verliert er Wasser und wird so dick, dass er beim Erkalten vollständig fest ist, ohne jedoch seine Durchsichtigkeit verloren zu haben; gleichzeitig ist er in Wasser unlöslich geworden. Mit der Zeit erleidet er eine Veränderung; er setzt nach und nach farblose Krystalle ab, während der nicht krystallisirende Theil flüssiger wird. Der gebildete Körper ist noch nicht untersucht, er ist aber sehr wahrscheinlich nichts anderes als das früher beschriebene Anhydrid des Aldols. — Der Aldol ist ein Aldehyd, denn unter dem Einflusse der Oxydationsmittel geht er in die entsprechende Säure, $C_4H_8O_3$, über; diese Oxybuttersäure $CH_3 \text{---} CH(OH) \text{---} CH_2 \text{---} CO_2H$ scheint mit der Säure identisch zu sein, welche Markownikoff aus dem Cyanhydrin des Propylglycols dargestellt hat. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Aldols giebt nur das Silberoxyd als Oxydationsmittel gute Resultate; die Einwirkung beginnt in der Kälte und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Man hat alsdann nur die Flüssigkeit zu filtriren und etwas einzudampfen, um Krystalle von Silberoxybutyrat zu erhalten. Sättigt man eine ätherische Lösung von Aldol mit trockenem Ammoniakgas, so scheidet sich eine dicke farblose Flüssigkeit aus, welche nach Waschen mit Aether und Trocknen im luftverdünnten Raume sich in eine feste amorphe Masse verwandelt. Dieselbe ist in Wasser nahe vollkommen löslich, schmilzt beim Erwärmen und entspricht der Formel $C_4H_8O_2, NH_3$; sie ist dem Aldehydammoniak, dessen Geruch sie übrigens besitzt, völlig analog.

Der Aldol ist gleichzeitig Alkohol, denn nascirender Wasserstoff verwandelt ihn in ein Butylenglycol



Das Gelingen des Versuches erfordert einige Vorsichtsmaassregeln, da der Aldol sehr leicht verharzt. Man behandelt eine 3—5procentige Aldollösung, welche in Eiswasser abgekühlt ist, mit 5—10procentigem Natriumamalgam und trägt durch Neutralisiren mit Salzsäure Sorge, dass die Flüssigkeit beständig eben nur alkalisch bleibt. Die Operation dauert lange, da das Amalgam nur langsam angegriffen wird; wenn man ausserdem jeden Abend die Flüssigkeit vom Amalgam abgiesst, so gelingt es, die Harzbildung fast vollständig zu vermeiden.

Nach Beendigung der Reaction schüttelt man die Flüssigkeit mehrere Mal mit Aether aus, welcher einige noch nicht untersuchte Körper aufnimmt, und lässt die wässrige Lösung bei 40° verdunsten. Der Rückstand enthält ein Butylenglycol, welches bei 201—203° destillirt und wahrscheinlich mit dem von Kekulé identisch ist. Leitet man Salzsäuregas in eine gut gekühlte wässrige Lösung von Aldol, so scheidet sich eine gelbliche dicke Oelschicht ab, welche nicht gereinigt werden kann, da sie sich bei der Destillation im luftverdünnten Raume theilweise zersetzt; dieser Körper ist sehr wahrscheinlich das Chlorid $C_4H_7O.Cl$, er ergab jedoch bei der Analyse 1—2 pCt. Kohlenstoff zuviel. Bei der Destillation ergibt er Salzsäure, Krotonaldehyd und schmierige Condensations-Producte; Silberoxyd und Wasser verwandeln ihn in der Siedehitze in Krotonsäure.

Aus vorstehenden Thatsachen ergibt sich unzweifelhaft für den Aldol die schon früher von Herrn Wurtz aufgestellte Formel: $CH_3 \text{---} CH(OH) \text{---} CH_2 \text{---} CHO$. Sie berechtigen auch den gewählten Namen Aldehyd-Alkohol, abgekürzt Aldol, und werden als Erwiderung auf die heftige Kritik Kolbe's¹⁾ genügen.

Hr. A. Gélis hat die Verbindungen, welche beim Zusammenschmelzen von Arsenik mit Schwefel entstehen, von Neuem untersucht; bei Ueberschuss von Arsenik entsteht immer AsS , das eine korallenrothe krystallinische Masse bildet und von dem Realgar des Handels vollständig verschieden ist. Bei Ueberschuss von Schwefel scheint sich ein Persulfid AsS_5 zu bilden, denn Schwefelkohlenstoff entzieht der Masse den überschüssigen Schwefel leicht, bis der Rückstand ungefähr AsS_5 enthält; darüber ist die Einwirkung nur sehr langsam. Ammoniak löst As_2S_5 und lässt freien Schwefel; bei der Destillation geht zuerst Schwefel über, und es bleibt As_2S_5 im Rückstande, welches seinerseits bei höherer Temperatur zu As_2S_3 und S_2 zerfällt.

Herr Ch. Lauth legt der Akademie Versuche vor, die feststellen, dass das industriell bereitete Dimethylanilin, welches zur Fabrikation des Methylviolets (Pariser Violet) dient, vollständig frei von Methyltoluidin ist. Herr Lauth hat beobachtet, dass die Basen mit Alkoholradicalen letztere leicht als Chloride abgeben, wenn man die Chlorhydrate in einem Strom von Salzsäuregas erhitzt; die Phenolradicale der aromatischen Amine widerstehen dieser Einwirkung.

Erhitzt man industriell vorbereitetes Dimethylanilin in einem Strom trockner Salzsäure gegen 180°, so entwickelt sich reines Chlormethyl und es bleibt zuletzt toluidinfreies Anilinchlorhydrat zurück.

$C_6H_5N(CH_3)_2, HCl^+ + 2HCl = C_6H_5NH_2, HCl + 2CH_3Cl$
Methyltoluidin giebt unter denselben Umständen Chlormethyl

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] t. V, p. 465.

und anilinfreies Toluidinchlorhydrat. Tribenzylamin ($C_6H_5 - CH_2$)₃N liefert Chlorbenzyl $C_6H_5 - CH_2Cl$ und Chlorammonium.

Die gasförmige Salzsäure bietet einen grossen Vortheil vor der flüssigen dar, und die Methode wird wohl eine allgemeinere Anwendung finden.

Die Herren Schützenberger und Riesler kommen auf die Bestimmung des Sauerstoffs mittelst hydroschwefligsauren Natriums zurück. Sie hatten früher beobachtet, dass bei der Titration des gelösten Sauerstoffs im Wasser mit Hydrosulfit, dessen Gehalt mit Kupferoxydlösung bestimmt ist, genau nur halb so viel Lösung verbraucht wird, als man nach der directen Bestimmung des Sauerstoffs mit der Quecksilberluftpumpe hätte erwarten sollen. Sie hatten diese Anomalie erklärt, indem sie annahmen, dass das Kupferoxydsalz das Hydrosulfit nicht in Bisulfit, sondern in das Salz einer Thionsäure verwandelt. (Diese Berichte, VI, S. 198). Nach den neueren Versuchen verhält sich die Sache ganz anders; in beiden Fällen wird das Hydrosulfit zu Bisulfit, aber bei der Oxydation wirkt nur die Hälfte des gelösten Sauerstoffs; die andere Hälfte fixirt sich nach den Verfassern auf das Wasser und erzeugt wahrscheinlich Wasserstoffhyperoxyd; sie kann durch die Quecksilberluftpumpe nicht ausgetrieben werden. Wie Hydrosulfit verhält sich auch das ammoniakalische Kupferoxydul; dagegen absorbirt die alkalische Lösung des Zinnoxiduls die Totalität des gelösten Sauerstoffs. Wird die Titration zwischen 40 und 50° ausgeführt, so wird diese Schwierigkeit beseitigt; wenn man folgendermaassen verfährt, so erhält man direct die Menge Sauerstoff aus dem Volumen der verbrauchten, mit Kupfersalz titrirten Hydrosulfitlösung. Man benutzt als Trirringefäss eine Woulffsche Flasche mit 3 Hälsen; durch den mittleren gehen die Ausflussspitzen zweier Büretten, durch die beiden äusseren ein Einfuhr- und Abfuhrrohr für Wasserstoff und ein Trichterrohr mit Hahn zur Einführung des fraglichen Wassers. Man bringt 250 CC. Wasser von 50—60°, 100 CC. Indigolösung ein (1 CC. entsprechend 0.03 CC. Sauerstoff), und entfärbt die Lösung genau durch das Hydrosulfit; darauf lässt man das zu untersuchende Wasser einfließen und fügt von Neuem Hydrosulfit zu bis zur Entfärbung.

Die so hohen Resultate, welche die Verfasser früher bei der Bestimmung des Sauerstoffs im Blute erhalten haben, müssen zum Theile auch auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückgeführt werden. Nach der vorstehenden Methode ausgeführte Bestimmungen ergaben im Ochsenblute 24—28 CC. Sauerstoff in 100 CC.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 16. Mai.

Herr E. Bourgoin hat eine Oxymaleinsäure durch Einwirkung

von Silberoxyd auf Kaliumbrommaleat bereitet. Man schüttelt einfach die Lösung des Kaliumsalzes mit frisch gefälltem Silberoxyd, filtrirt das gebildete Bromsilber ab und fällt die Lösung durch Bleizucker. Sodann zersetzt man den ausgewaschenen Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff, dampft ein und lässt aus Aether krystallisiren. Die Oxymaleinsäure $C_4 H_4 O_5$ bildet zu Sternen gruppirte feine Krystalle, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Die Alkalisalze sind löslich; das unlösliche Silbersalz enthält $C_4 H_2 Ag_2 O_5$ und verpufft beim Erhitzen.

Herr Ch. Lauth berichtet über die Zersetzung der Amine durch gasförmige Salzsäure.

Herr D. Tommasi hat durch Einwirkung von Chloracetyl, Essigsäureanhydrid oder Eisessig auf Naphtylamin Acetylnaphtylamin ($C_{10} H_7$) ($C_2 H_3 O$) HN dargestellt. Dasselbe bildet weisse, seidenartige Nadeln, welche bei 152° ¹⁾ schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sublimiren.

Herr Tommasi berichtet ferner über Chloracetylnaphtylamin ($C_{10} H_7$) ($C_2 H_2 Cl O$) HN, welches aus Naphtylamin und gechlortem Chloracetyl entsteht; dasselbe krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die bei 161° schmelzen und sublimiren. Beide sind fast unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol, Essigsäure etc.; sie geben weder mit Chlorkalk noch mit Kaliumchromat und Schwefelsäure Färbungen.

Hr. G. Déherain hat den Prozess der Stickstoffabsorption durch die Ackererde aufzuklären gesucht. Durch frühere Versuche hatte er schon festgestellt, dass Traubenzucker oder Humus bei Gegenwart von Alkali in der Hitze Stickstoff absorbiren kann; er hatte damals angenommen, dass der Stickstoff sich hierbei zu Salpetersäure oxydirt. Diese Annahme hat sich jedoch als unhaltbar erwiesen, da in einigen Versuchen auf 50 CC. Luft 13—17 CC. Stickstoff verschwanden und die 50 CC. Luft bei weitem nicht genug Sauerstoff enthalten, um den Stickstoff in Salpetersäure zu verwandeln.

Hr. Déherain hat ferner beobachtet, dass, in allen Versuchen, wo Stickstoff absorbiert worden, gleichzeitig aller Sauerstoff verschwunden war, dass die Abwesenheit von Sauerstoff sogar eine nothwendige Vorbedingung für das Gelingen des Versuches ist. Leitet man durch ein, bis zur beginnenden Zersetzung erhitztes Gemenge von Traubenzucker und Kali Stickstoff, so werden bedeutende Mengen absorbiert; Hr. Déherain nimmt an, dass sich Ammoniak bildet, welches mit der humusartigen Masse in Verbindung tritt. Das Produkt bildet eine

¹⁾ Andreoni und Biedermann haben dieselbe Verbindung vor Kurzem dargestellt (Diese Berichte VI, S. 342.); sie geben den Schmelzpunkt bei 159° liegend an.

schwarze, an Stickstoff sehr reiche Masse. — Derselbe Prozess hat auch in der Kälte statt, jedoch langsamer. In der Ackererde wird daher eine Stickstoffabsorption stattfinden, da hier die verschiedenen Bedingungen vereinigt sind; eine in Zersetzung befindliche organische Substanz (Humus, Dünger), eine Base (Kalk) und an Sauerstoff sehr arme Luft.

Hr. Jungfleisch macht weitere Angaben über die Umwandlungen der rechtsdrehenden Kamphersäure durch die Wärme. Erhitzt man Kamphersäure mit Wasser auf 180—220°, so verschwindet das Rotationsvermögen nach und nach fast vollständig; es entstehen dabei gleichzeitig die beiden früher erwähnten Säuren (d. Berichte VI, S. 268) und nicht, wie ich irrthümlich angegeben, die eine allein; das Mengenverhältniss hängt von der Temperatur ab; bei niedriger Temperatur entsteht allerdings die erste (mit der Mesokamphersäure wahrscheinlich identische) Säure in grösster Menge, während umgekehrt bei hoher Temperatur die andere bedeutend vorwiegt. Das Produkt welches bei 180—220° entstanden, enthält also beide Säuren; beim Eindampfen scheidet sich die zweite zuerst aus, und später erhält man die feinen verwachsenen Nadeln der ersteren Säure. Die Trennung beider wird sehr leicht mit Essigsäure erzielt, welche die in Nadeln krystallisirende Säure bedeutend leichter löst, als die andere. Hr. Jungfleisch ist es nicht gelungen diese Säuren vollständig inactiv zu erhalten; er hat die interessante Beobachtung gemacht, dass die eine sich bei wiederholtem Umkrystallisiren in zwei Kamphersäuren zerlegt, von denen die eine die Polarisationsebene nach links, die andere nach rechts dreht. Diese leichte Zersetzung erklärt das geringe Rotationsvermögen, welches die obigen Säuren immer beibehalten.

Akademie, Sitzung vom 19. Mai.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass mit gewissen Metallen theilweise überzogenes Zink von sehr verdünnter Salpetersäure nur an den freien Stellen, von sehr verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure nur an den durch das Metallpulver überzogenen Stellen angegriffen wird. Nach ihrer Wirksamkeit bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure, kann man die Metalle in folgende Reihe stellen, in der das erstere Metall sich am wirksamsten erweist, d. h. die Auflösung des Zinks in der verdünntesten Säure bewirkt Co, Ni, Pt, Fe, Au, Cu, Ag, Sn, Sb, Bi, Pb. Hr. C. Gourdon wendet nun dieses eigenthümliche Verhalten zur Erzeugung heliographischer Cliché's an.

Hr. Raoult hat beobachtet, dass das Ammoniumnitrat sich in trockenem Ammoniakgase verflüssigt; die Zusammensetzung des Produkts variirt mit der Temperatur. Bei — 10° absorbiren 100 Gm. $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$ 52.5 Gm. NH_3 , der Formel $\text{NO}_3(\text{NH}_4) + 2 \text{NH}_3$ entsprechend; die Flüssigkeit ward nicht in einer stärkeren Kältemischung

fest; ihre Dichte beträgt 1.05. Beim Erwärmen verliert sie Ammoniak und verwandelt sich bei $28^{0,5}$ in eine feste Masse von der Formel $\text{NO}_3(\text{NH}_4) + \text{NH}^3$. Bei weiterem Erhitzen verliert die neue Verbindung wieder Ammoniak und lässt bei 80^0 reines Ammoniumnitrat zurück.

Die Herren Bourgoïn und Tommasi legen ihre Arbeiten über Oxymaleinsäure und Acetylnaphtylamin vor (siehe oben).

Von den 4 theoretisch möglichen isomeren $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ sind zwei bekannt, das Chlorpropylen und das Methylchloracetol; Hr. E. Reboul hat die beiden anderen,

$\text{CH}_2\text{Cl} - - \text{CH}_2 - - - \text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CH}_3 - - - \text{CH}_2 - - - \text{CHCl}_2$
bereitet.

Der Körper der ersten Formel, das normale Chlorpropylen entsteht nicht, wenn man Chlorallyl mit Salzsäure verbindet; es bildet sich dabei nur gewöhnliches Chlorpropylen. Man erhält diese Substanz leicht durch Erhitzen des normalen Brompropylens mit Quecksilberchlorid auf 160^0 ; sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 117^0 siedet und bei 15^0 die Dichte 1.201 besitzt. Alkoholische Kalilauge spaltet Salzsäure ab und erzeugt Chlorallyl, welches seiner Zeit Ethylallyl-äther liefert.

Allylen verbindet sich direkt mit Salzsäure und giebt Methylchloracetol $\text{CH}_3 - - \text{CCl}_2 - - - \text{CH}_3$.

Endlich das Chlorid $\text{CH}_3 - - - \text{CH}_2 - - - \text{CHCl}_2$ entsteht, wenn man Propylaldehyd mit Phosphorpentachlorid erhitzt; es siedet zwischen 84 und 87^0 und besitzt einen eigenthümlichen zwiebelartigen Geruch. Hr. Reboul bezeichnet es mit dem Namen Chlorpropyloïl.

196. R. Gerstl, aus London den 13. Mai.

Die dritte der sogenannten „Lectures“, deren jedes Jahr einige von den Mitgliedern der *Chemical Society* gehalten werden, war die von Dr. Armstrong über „Isomerie“.

Der Vortragende begann mit der Definirung der Bezeichnungen polymer, isomer und metamer, berührte dann die Gründe, die zur allgemein angenommenen Erklärungsweise dieser Erscheinungen geführt haben und schloss mit der Auseinandersetzung seiner eigenen Ansichten über die Ursache der Isomerie.

Als Illustration für die eigentliche Isomerie wurden unter Andern die Disubstitutionsprodukte des Benzols, Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin angeführt und ihre Verschiedenheit in physikalischen Eigenschaften und chemischen Reactionen bei sonst gleicher