

Sehr häufig sind auch dendritische Bildungen. Versetzt man eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, welche ein Salz eines Erdalkalimetalls gelöst enthält, mit dem Hydrat eines anderen, so erhält man Krystallisationen, welche als isomorphe Gemische der Dioxyhydrate beider zu betrachten sind.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, den 1./13. September 1873.

328. W. Markownikoff: Mittheilungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Odessa.

(Eingegangen am 26. September; verl. in der Sitz. von Hrn. Liebermann.)

Ich erlaube mir, der chemischen Gesellschaft einige kurze Mittheilungen über die in meinem Laboratorium im verflossenen academischen Jahre unternommenen Untersuchungen zu machen. Einige derselben sind noch nicht abgeschlossen, da ich aber meine chemische Thätigkeit nach einem anderen Laboratorium übertrage, so können sie schon jetzt, glaube ich, auf den Seiten der Berichte ihren Platz finden. Die Resultate dieser Arbeiten sind jedenfalls meistens positive.

Ueberführung der Diäthoxalsäure in die Diäthyl essigsäure. Obgleich der Zusammenhang zwischen Oxysäuren der Reihe $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} C(OH)CO_2H$ und der einbasischen Säuren $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} CHCO_2H$ theoretisch festgestellt ist, sind doch die direkten Umwandlungen der einen in die anderen noch nicht ausgeführt worden¹⁾. Hr. St. Drobjagin hat aus dem diäthoxalsauren Aethyl mit PCl_5 chlorisocapro-saures Aethyl dargestellt, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} CClCO_2C_2H_5$, und letzteres durch Natriumamalgam in die Isocaproensäure übergeführt. Der Aether der gechlorten Säure spaltet sich bei der Destillation in äthylcrotonsaures Aethyl und HCl , was man schon aus den Arbeiten von Frankland und Duppa und Geuther erkennen kann. Dieselbe Säure entsteht auch bei der Reduction und nachherigem Verseifen des äthylcrotonsauren Aethyls. In beiden Fällen bekommt man auch die Äthylcrotonsäure. Die vollständige Trennung der beiden Säuren durch fractionirte Destillation gelang noch nicht wegen des kleinen Unterschiedes im Siedepunkte der beiden Säuren. Wir haben nur so viel der genügend reinen Säure gehabt, um die Identität ihrer Eigenschaften mit den von F. und D. angegebenen zu constatiren. Die Bibromisocaproensäure, durch Vereinigung von Brom mit Äthylcrotonsäure

¹⁾ Ich habe früher angegeben, dass die Diäthoxalsäure mit HJ sich ganz anders verhält als z. B. die Milchsäure, Journal d. R. chem. Gesellsch. 1870.

erhalten (krystallinisch, schmilzt bei 77°), ist auch in die Untersuchung gezogen worden. Die Produkte ihrer Einwirkung auf AgOH sind noch nicht näher untersucht worden.

Ueber die Bildung des polymeren Isobutylaldehyds. Hr. St. Demtschenko wollte aus Isobutylaldehyd $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ erhalten, um die Umwandlungen dieses Körpers nach einigen Richtungen zu untersuchen, bekam aber bei der Einwirkung des PCl_5 auf Isobutylaldehyd ein Polymeres. Indem er sich mit der Reindarstellung und Bestimmung der Eigenschaften dieses Körpers beschäftigte, erschien die Arbeit von Barbaglia über denselben Gegenstand. Barbaglia erhielt $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ bei dem Chloriren des $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, konnte aber nicht bei der Wiederholung des Versuches dieselben Resultate erhalten. Die Bedingungen der Bildung dieses Körpers blieben also unbekannt. Aus den Versuchen des Hrn. Demtschenko folgt, dass die Polymerisation des Isobutylaldehyds unter denselben Umständen erfolgt, wie die des gewöhnlichen Aldehyds, das heisst bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Beim Zusammenbringen der Substanzen bemerkt man starke Erbitzung, und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln. Ebenso wirkt auch PCl_5 , wahrscheinlich durch die kleine Menge des HCl , welche es mit der Feuchtigkeit bildet. Daraus ersieht man, dass die Bildung des Polymeren bei Barbaglia auch durch das Vorhandensein des HCl und des Wassers erklärt werden kann. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ ist krystallinisch, schmilzt bei $59-60^{\circ}$ und erstarrt wieder bei 88° . Siedepunkt 194° . Es krystallisirt aus heissem Wasser und aus Alkohol in Nadeln, verhält sich ebenso bei der Sublimation.

Ueber das sogenannte Ceten. Dieser Kohlenwasserstoff ist seit seiner Entdeckung sehr wenig untersucht worden. Dumas und Peligot haben ihn durch Destillation des Aethals mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt, seine Eigenschaften aber sehr oberflächlich beschrieben. Bei der Darstellung desselben nach den Angaben von D. und P. erhielt Hr. St. Elissafof einen Kohlenwasserstoff, der keinen constanten Siedepunkt hatte. Die Analysen verschiedener Fractionen stimmten gut mit der Formel C_nH_{2n} . Es bilden sich augenscheinlich bei dieser Darstellungsmethode verschiedene Kohlenwasserstoffe, und das, was man bis jetzt als Ceten $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ betrachtete, ist ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Um sie in genügenden Quantitäten für weitere Untersuchungen zu haben, sollte man zuerst für eine einfache Methode der Darstellung von reinem Cetylalkohol sorgen. Nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen scheint die fractionirte Destillation des rohen essigsäuren Cetyläthers das Beste zu sein.

Ueber einige Methoden der Bildung der zusammengesetzten Aether. Eine der gewöhnlichen Darstellungsmethoden

dieser Aether ist die Destillation einer Mischung von Alkohol und der Salze einer organischen Säure mit Schwefelsäure. Gewöhnlich nimmt man bei der Erklärung des Processes an, dass die durch Schwefelsäure freigemachte organische Säure leichter während des Entstehungszustandes reagirt, als bei der Destillation dieser Säure mit Alkohol. Es ist aber bekannt, dass bei der Destillation der Schwefelsäure mit Alkohol und irgend einer flüchtigen organischen Säure auch ein zusammengesetzter Aether gebildet wird. Um diese Reaction zu erklären, ruft man die altbekannte katalytische Kraft zu Hülfe. Die Vortheile einer solchen Erklärung bestehen bekanntlich hauptsächlich darin, dass dieselbe nichts erklärt. Man könnte aber denken, dass die Wirkung der Schwefelsäure in den beiden Reactionen ebendieselbe, wie bei der Bildung des gewöhnlichen Aethers sei. Es bildet sich zuerst eine Aetherschwefelsäure, welche dann einen mit einer organischen Säure zusammengesetzten Aether liefert. Um diese Voraussetzung zu bestätigen machte Hr. Effert Eghis einige Experimente, welche positive Resultate gegeben haben. Es bildet sich nämlich bei der Destillation einer concentrirten Lösung der Aethylschwefelsäure mit Essigsäure Essigäther. Ist das einmal constatirt, so ist es leicht, auf den Gedanken zu kommen, dass die verhältnissmässig kleinen Quantitäten Schwefelsäure im Stande sind, beträchtliche Mengen einer Mischung von Alkohol und einer organischen Säure in Aether zu verwandeln; mit einem Worte ist hier ein ununterbrochener Process möglich, wie bei der Darstellung des gewöhnlichen Aethers nach der Methode von Mitscherlich.

Der Versuch wurde so geleitet: Schwefelsäure wurde in eine Retorte gebracht. Ein Trichter mit ausgezogener Spitze ging durch den Tubulus bis auf den Boden der Retorte, welche in ein Paraffinbad gestellt wurde. Wenn dasselbe 130° erreichte, liess man eine moleculare Mischung aus Alkohol und Essigsäure aus dem Trichter fliessen. Der abdestillirte Aether wurde mit einer kleinen Quantität Wasser gewaschen und gewogen.

1) 10 Gr. Schwefelsäure und 50 Gr. Essigsäure von 1.065 sp. Gew. mit 38 Gr. Alkohol (93 pCt.) gaben 70 Gr. Essigäther. Die Reaction wurde 4 Stunden lang geleitet.

2) 10 Gr. SO_4H_2 und 60 Gr. Essigsäure mit 46 Gr. Alkohol haben 70 Gr. Essigäther gegeben. Die Reaction dauerte 3 Stunden.

Für die zwei folgenden Versuche diente ebendieselbe Quantität Schwefelsäure, welche für den Versuch 2. genommen wurde.

3) Eine Mischung aus 60 Gr. Essigsäure und 45 Gr. Alkohol gab während einer $\frac{3}{4}$ stündigen Reaction 90 Gr. Essigäther.

4) Eine neue Mischung gab noch 78 Gr. Essigäther.

Es wurden also mittelst 10 Gr. Schwefelsäure 232 Gr. rohen Essigäthers erhalten.

Die Methode wurde auch zur Darstellung der Aether der zwei-basischen Säuren angewandt. Die ununterbrochene Darstellung dieser Aether ist aber undenkbar wegen der Schwerflüchtigkeit dieser Verbindungen. Jedenfalls scheint diese Methode zur Darstellung z. B. des Bernsteinsäureäthyläthers von allen anderen die beste zu sein. Während zweistündigen Kochens mit umgekehrtem Kühler einer Mischung aus 20 Gr. Bernsteinsäure, 8 Gr. Alkohol und 1 Gr. Schwefelsäure wurden 25 Gr. roher Aether erhalten. Die Theorie fordert 29 Gr.

Die Versuche zeigen, dass die Dauer der Reaction und die Temperatur des Erhitzens nicht durch eine grössere Quantität Schwefelsäure ersetzt werden können.

Die ausführlichere Beschreibung dieser Untersuchungen wird nächstens in dem Journale der russischen chemischen Gesellschaft erscheinen.

Moscau, d. 14./26. September 1873.

329. C. Frommüller: Ueber das Cyanthallium.

(Aus dem chem. Institut zu Marburg; verl. in der Sitz. von Hrn. Liebermann.)

Der chemische Charakter des Thalliums, das sich in seinen Verbindungen bald wie ein Schwermetall verhält, bald den Alkalimetallen nahe steht, liess es interessant erscheinen, die Cyanverbindungen desselben zu untersuchen. Für die meisten Metalle charakteristisch, sind dieselben namentlich geeignet, über das chemische Verhalten des Thalliums Licht zu verbreiten. Der Gegenstand gewinnt noch dadurch bedeutend an Interesse, dass das Thalliumcyanür sonst noch nicht untersucht worden ist und die Angaben darüber sich vielfach widersprechen. Deshalb unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Carius diese Untersuchung.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, das Cyanthallium darzustellen, die ich hier nicht ausführlicher beschreiben will, und deren Misslingen durch die leichte Zersetzbarkeit des Cyanmetalls bedingt ist, gelang es endlich, dadurch, dass alle Veranlassung einer Zersetzung der Verbindung ausgeschlossen wurde, das Cyanthallium rein zu erhalten.

Ich habe mich im Laufe meiner Untersuchung davon überzeugt, dass das Cyanthallium in Wasser leicht löslich ist, (die Angabe, dass man Cyanthallium aus concentrirten Thalliumoxydulsalzlösungen mit Cyankalium fällen könne, ist demnach unrichtig) durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird, dass sich die wässerige Lösung desselben bei Luftabschluss vollständig unter Bildung von NH_3 und CH_2O_2 zersetzt, und dass die Verbindung auch bei höherer Temperatur (schwacher Glühhitze) im trocknen Zustande nicht bestehen kann.