

β -Dinaphtylketon.

a) Bei 125.5° schmelzende Modification. Die Zersetzung mit Natronkalk wurde wie üblich vorgenommen. Sie lieferte Naphtalin (Schmelzp. 81°), ausserdem nur β -Naphtoesäure. Wir haben die Säure aus dem wässerigen Auszug vom Natronkalk durch Salzsäure abgeschieden und das charakteristische Calciumsalz dargestellt. Gefunden 11.88 und 10.57 pCt. Wasser und Calcium, ber. a. a. O. Das Calciumsalz und ebenso seine Mutterlaugen lieferten Säure, welche bei 182° schmolz, also reine β -Säure war. α -Säure ist nicht entstanden.

b) Bei 165° schmelzende Modification. Es konnte über nur wenig Substanz verfügt werden. Das Resultat war indessen wie oben. Naphtalin, Schmelzpunkt 81°, und β -Naphtoesäure, Schmelzpunkt 182°.

Der Theorie nach sind strukturverschiedene β_2 und α - β -Dinaphtylketone nicht denkbar; trotzdem liefern Naphtalin- und β -Chlornaphtoyl zwei unter sich und vom vorerwähnten α - β -Dinaphtylketon verschiedene Ketone; hiernach scheint, wie beim Zincke'schen Diphenylketon, so auch hier, physikalische Isomerie vorzuliegen. Versuche zur Hebung einer solchen Isomerie sind indessen fruchtlos geblieben. Der Entscheid über die Art der Isomerie wird wohl durch Darstellung passender Derivate zu erlangen sein.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1873.

Correspondenzen.

346. V. v. Richter: Die Chemie auf der vierten russischen Naturforscherversammlung in Kasan.

Am 20. August/1. September dieses Jahres wurde die vierte russische Naturforscherversammlung in der festlich geschmückten Aula der kaiserlichen Universität zu Kasan eröffnet. Ein gewagtes Unternehmen schien es zu sein, als die zuletzt im Jahre 1871 in Kiew versammelten russischen Naturforscher diese Stadt zu ihrem nächsten Versammlungsort erkoren. Bei der entlegenen Lage Kasans im äussersten Osten Europas, nahe der Grenze Asiens, mehrere Tagesreisen von allen Hauptcentren der Cultur und Wissenschaft in Russland entfernt, hiess es ein starkes Vertrauen in die Lebensfähigkeit und Anziehungskraft des jungen Instituts der Naturforscherversammlungen setzen und dem Eifer der Jünger der Wissenschaft manches Opfer zumuthen, als beschlossen wurde, die nächste Versammlung in Kasan abzuhalten. Wenn nun die weite Entfernung gar viele von dem Besuche Kasans abschrecken mochte, so versprach doch andererseits gerade die Reise dahin dem Reiselustigen gar viel des

Interessanten. Ging doch der Weg durch das so eigenartige, vielhundertthürmige Moskau nach Nischni-Nowgorod, dem grossen Waarenemporium zwischen Europa und Asien, wo die gerade stattfindende Messe Vertreter aller Völker zusammenführte, und weiter hinunter auf dem mächtigen Wolgastrome, der Pulsader des innern Verkehrs Russlands, auf dessen weiten, an den Mississippi erinnernden Fluthen über 600 Dampfschiffe den Verkehr zwischen Osten und Westen vermitteln. Und dann am Ziele Kasan, das geistige und industrielle Centrum des weiten Gebietes zwischen der Wolga und dem Ural, das unerschöpflich reich an Wald und fruchtbarem Getreideland, an Eisen, Kupfer, Steinsalz und anderen Mineralien, versehen mit ausgedehnten Wasserwegen, alle Bedingungen zur mächtigen Blüthe in sich trägt. War es doch interessant, hier, in der einstigen Hauptstadt eines grossen Tartarenreichs, den Einfluss der im Jahre 1804 gegründeten Universität auf die umwohnenden tartarischen und finnischen Völkerschaften zu beobachten, — erfreulich, die Keime einer beginnenden chemischen Grossindustrie wahrzunehmen.

Ausserdem aber gewährte Kasan für die chemische Section noch ein besonderes, sozusagen Familien-Interesse. Ist doch das Universitätslaboratorium von Kasan als die Wiege der russischen Chemie zu betrachten. Hier wirkte seit Anfang der dreissiger Jahre Claus, der Erforscher der Platinmetalle; ihm folgte Zinin und dann Butlerow. Diesen Koryphäen der Chemie entstammte dann eine ganze Schule junger Chemiker; ich nenne unter ihnen die bekannten Namen Markownikoff, Popoff und der Gebrüder C. und A. Saytzeff, von welchen Letzterer, als jetziger Professor der Chemie in Kasan, die wissenschaftliche Erbschaft und deren Pflichten angetreten hat.

Alle diese Verhältnisse mochten dazu beigetragen haben, dass die Versammlung in Kasan sich zu einer über alles Erwarteten zahlreichen und belebten gestaltete. Gegen 300 Naturforscher und Aerzte hatten ihre Namen in der Präsenzliste verzeichnet, von denen 28 auf die chemische Section kamen. Aber mehr, als äussere Umstände trugen zur Belebung und zum angenehmen Verlaufe der Versammlung die Liebenswürdigkeit und Gastfreundschaft der Universität und der Professoren, der Stadt und der Gesellschaft bei, die wetteifernd bestrebt waren, ihren Gästen den Aufenthalt so erfreulich als möglich zu gestalten.

Nach dem Eröffnungsacte, einer allgemeinen Sitzung und einem Festdiner, über welche Ihr Berichterstatter sich nicht weiter verbreiten darf, war der zweite Tag der Besichtigung der Museen, Cabinette und Laboratorien der Universität gewidmet. Professor A. Saytzeff führte die chemische Section in die festlich geschmückten Räume des chemischen Laboratoriums ein. Würdig seiner Geschichte ist das grosse, helle Laboratorium mit allen neuern Einrichtungen aufs Beste

und Praktischste versehen, dazu von einer Sauberkeit und Eleganz der inneren Einrichtung, wie sie wohl kaum von einem Laboratorium des Westens übertroffen wird. Hier nun fand die chemische Section, Dank der zuvorkommenden Liebenswürdigkeit des Einführenden, nicht nur Aufnahme für ihre officiellen Sitzungen, sondern auch ein freundliches Daheim zu zwanglosen Vereinigungen bei geistigen und materiellen Genüssen.

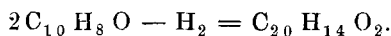
Unter den zum Vortrag gekommenen Mittheilungen und Verhandlungen mögen hier folgende Erwähnung finden.

Hr. Prof. Borodin berichtete über mehrere theils von ihm, theils von seinen Schülern, den HHrn. Lobanoff, Schalfjeff, Dianin und Golubeff ausgeführten Untersuchungen.

Hr. Lobanoff hat die Jodderivate des Phenols untersucht. Die nach der Methode von Körner dargestellten Jodphenole konnten durch wiederholtes Füllen ans der alkalischen Lösung nicht gereinigt werden, und gab das Produkt bei -23° C. nur Spuren von Krystallisation. Geeigneter erwies sich zur Trennung der Jodphenole die Destillation derselben mit Wasserdämpfen. Hierbei geht zuerst das flüssige Jodphenol (Metajodphenol von Körner) über, dann das feste (Orthojodphenol) und zuletzt Trijodphenol. Letzteres befindet sich in beträchtlicher Menge im Rückstande und kann demselben mit verdünntem Alkohol entzogen werden. Ausser den zwei schon von Körner erhaltenen Jodphenolen wird hierbei noch das dritte Jodphenol erhalten. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und findet sich daher theils in der wässrigen Lösung nach Fällung des Rohproduktes, theils im überdestillirten Wasser, theils auch in der alkoholischen Lösung, aus welcher das Trijodphenol krystallisirt wurde. Zur Abscheidung desselben wurden diese Lösungen nach Zusatz von Kalilauge verdampft und mit Salzsäure gefällt. Es schmilzt bei 89° C. und löst sich gut in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. In reinem Zustande krystallisirt es aus Aether in Nadeln, aus Alkohol in grossen sechsseitigen Tafeln, aus Schwefelkohlenstoff in kurzen, dicken Prismen. Die Analyse erwies die Formel C_6H_5JO (gefunden 57.39 pCt. Jod, berechnet 57.7 pCt.). Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieses Jodphenol identisch mit dem von Körner aus Paranitranilin erhaltenen Parajodphenol. Das andere feste (Ortho-)Jodphenol schmolz bei $64-66^{\circ}$. Es ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in glänzenden flachen Nadeln. Das flüssige Jodphenol erstarrte nicht bei -23° . Charakteristisch ist das Verhalten der drei Jodphenole zu Chlor und Salpetersäure. Während aus dem Parakörper weder durch Chlor noch durch Salpetersäure Jod ausgeschieden wird, reagirt das flüssige Jodphenol sehr leicht mit beiden. Aus dem Orthojodphenol

wird dagegen durch Chlor kein Jod ausgeschieden, wohl aber durch Salpetersäure. Die Untersuchung der drei Jodphenole wird fortgesetzt.

Hr. Dianin's Untersuchung betrifft die Einwirkung des Eisenchlorids auf die isomeren Naphtole. Fügt man zu der wässrigen Lösung der Naphtole eine Lösung von Eisenchlorid, so wird letzteres zu Chlorür reducirt, bis auf zwei Moleküle Naphtol ein Molekül Fe_2Cl_6 verbraucht ist; alsdann färbt sich die Flüssigkeit rosaroth. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein fester Körper aus. Die Reaction wurde quantitativ festgestellt und geht sehr rein nach der Gleichung:



Die aus den zwei Naphtolen erhaltenen neuen Körper sind isomer. Der aus α -Naphtol (nach Schäffer) erhaltene bildet kleine, farblose, silberglänzende, rhombische Blättchen und schmilzt bei 300° . Mit Eisenchlorid giebt er eine röthlich-violette Färbung, mit Salpetersäure einen violetten Niederschlag. Der isomere Körper aus β -Naphtol krystallisirt aus Alkohol bei langsamer Verdunstung in breiten, vierseitigen, unregelmässig zugeschärften Prismen und schmilzt bei 218° . Mit Eisenchlorid tritt eine grünliche Färbung ein, die beim Erwärmen in roth und dann braun übergeht; Salpetersäure färbt dunkelgrün. Beide Isomere sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und noch mehr in Aether. Die Analyse ergab für beide die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Beide lösen sich in Alkalien, gaben aber nur sehr unbeständige Salze. Durch Reductionsmittel (Zinn und Zink mit Salzsäure) findet keine Veränderung statt. Wenn nun diese Reactionen darauf hinweisen, dass in diesen Körpern zwei Naphtalinreste durch Kohlenstoffaffinitäten verbunden sind, so scheint das Verhalten derselben bei der Destillation, wobei die entsprechenden Naphtole regenerirt werden, dem zu widersprechen. Wir wissen aber durch Zinin, dass das Benzoïn beim Destilliren ebenfalls zu Bittermandelöl zerfällt. Wird das β -Produkt in Dampfform mit Luft durch erhitzte Röhren geleitet, so scheidet sich ein gelber Körper aus, der an das Naphtochinon von Hermann erinnert; aus dem β -Produkt wurde derselbe nicht erhalten.

Hr. Schalfjeff hat das Rautenöl untersucht. Dasselbe ist bekanntlich ein Methylnonylketon und giebt bei der Oxydation, der Regel von Popoff entsprechend, Essigsäure und Pelargonsäure. Ausser andern schon bekannten Derivaten der letztern hat Hr. S. das Amid derselben dargestellt durch Erhitzen des Aethyläthers mit wässrigem Ammoniak auf 120 — 130° während mehrerer Tage. Das Amid bildet dünne rechteckige Blättchen, schmilzt bei 92 — 93° und löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol.

Hr. Golubeff hat durch Reduction des Nitrobenzils mit Zinn und Zink in salzsaurer oder essigsaurer Lösung das Amidobenzil

$C_{14}H_{11}(NH_2)O$ dargestellt. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 94° und löst sich in 300 Theilen siedenden Wassers, sehr leicht in Alkohol. In feuchtem Zustande färbt es sich braun. Von den Salzen krystallisirt das in Wasser und Alkohol schwer lösliche schwefelsaure und oxalsaure in Nadeln, das am leichtesten lösliche salzsaure in silberglänzenden rhombischen Blättchen. Das Platin-doppelsalz ist unbeständig.

Hr. Borodin machte weitere Mittheilungen über die von ihm aus Valeral und Oenanthol erhaltenen Condensationsprodukte (siehe diese Berichte V, S. 481), die er jetzt als aldolartige Verbindungen betrachtet. Das Nähere hierüber findet sich bereits im letzten Hefte dieser Berichte.

Ferner verbreitete sich Hr. Borodin über die Constitution des Hydrobenzamins und dessen Umwandlung in Amarin. Schon früher (Jahresber. 1858) hatte er nachgewiesen, dass in Hydrobenzamin ($C_6H_5 \cdot CH_2$) $_3N_2$ aller Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist, im Amarin dagegen einige Wasserstoffatome zum Ammoniakreste gehören. Da nun das Hydrobenzamin beim Kochen in das isomere Amarin übergeht, findet Hr. B. hierin eine vollständige Analogie mit der von Hofmann und Martius nachgewiesenen Umwandlung der tertiären Amine (des Dimethylanilins) in secundäre und primäre. In beiden Fällen gehen Wasserstoffatome vom Kohlenstoff zum Stickstoff über und binden sich Kohlenstoffaffinitäten; es entstehen so einerseits Ammoniakreste, andererseits neue complicirtere Kohlenstoffgruppen höherer Ordnung. Nur geht die Umwandlung beim Hydrobenzamin viel leichter vor sich als bei den Anilinderivaten. Hr. Borodin hat nun das Studium des Hydrobenzamins fortgesetzt und unter anderm das Hydramin der Cuminreihe und dessen Isomeres dargestellt. Dasselbe wird durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° gewonnen und bildet eine dicke zähe Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen dieses Hydramins oder auch direct des Cuminols mit wässerigem Ammoniak auf 120 — 130° während mehrerer Tage entsteht die isomere krystallinische Base. Zur Reinigung wird die erhaltene Masse mit Wasser und Aether gewaschen und das hinterbleibende weisse Pulver aus Alkohol oder Benzol krystallisirt. Man kann ebenfalls das Rohprodukt in das schwefelsaure Salz überführen, letzteres durch Krystallisation reinigen und dann die Base mit Ammoniak ausscheiden. Aus Alkohol krystallisirt die Base in voluminösen Flocken, aus Benzol in kleinen Würzchen, die unterm Mikroskop aus feinen Nadeln bestehen. Die Analyse ergab für diesen Körper die Formel $C_{30}H_{36}N_2$, und schmilzt derselbe bei gegen 205° . In Wasser fast unlöslich, löst er sich in 38 Theilen kochenden Alkohols, sehr leicht in Benzol und Kohlenwasserstoffen, wie auch in mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol.

Das in Wasser schwer lösliche schwefelsaure Salz krystallisirt in Nadeln, die bei 192° schmelzen. Das salzsaure und salpetersaure Salz gleicht der freien Base; das oxalsaure bildet Würzchen. Zur Feststellung der Structur des Amarins und seines Isomeren beabsichtigt Hr. B. die Kohlenstoffreste derselben auszuschneiden.

Hr. Prof. Butlerow sprach über die Constitution des Pinacolins. Bekanntlich hat Friedel durch Oxydation desselben die mit der Trimethyllessigsäure identische Pinalinsäure erhalten und nimmt er, an der gebräuchlichen Formel des Pinacolins festhaltend, bei dessen Oxydation eine Umlagerung an (s. diese Ber. VI, 826). Hr. Butlerow hält das Pinacolin für ein Keton $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_3$ (s. auch diese Ber. VI, 565). In der Oxydation desselben zu Trimethyllessigsäure (und Essigsäure) sieht er ein analoges Verhalten mit dem der gemischten Ketone, welche Benzol- und Fett-Radicale enthalten, und spricht die Ansicht aus, dass alle Ketone mit tertiären Radicalen sich ähnlich oxydiren werden. Die voraussichtliche Bestätigung dieser Ansichten wäre eine Erweiterung der Oxydationsregeln von Popoff.

Hr. Gustavson legte der Versammlung die Resultate seiner ausgedehnten Arbeit über die gegenseitige Einwirkung verschiedener Chloride und Bromide bei Ausschluss von Wasser dar (s. diese Ber. V, 1101). Als allgemeines Resultat dieser Untersuchungen, welche in Kurzem eine ausführliche Publication erhalten werden, ergab sich die Abhängigkeit der Reactionsgrösse von den Atomgewichten.

Hr. Flawitzky hat das durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Jodür des Isoamylalkohols entstehende Amylen, welches bei 25° siedet, untersucht. Die daraus dargestellten Derivate, das Jodür und Chlorür, der essigsäure Aether und der Alkohol, haben dieselben Siedepunkte, wie die entsprechenden Verbindungen aus dem gewöhnlichen Amylen, und können daher als identisch mit letzteren betrachtet werden.

Hr. Prof. Popoff berichtete über von ihm, wie auch von den HHrn. N. Ley und Fuchs ausgeführte Untersuchungen.

Hr. Ley hat das Studium der aus dem Gährungsamylalkohol vermittelst der Amylschwefelsäure darzustellenden zwei Modificationen des Amylalkohols, der activen und inactiven, aufgenommen. Aus dem durch vielfache Krystallisation gereinigten, grosse Tafeln bildenden Bariumsalz wird der Amylalkohol mit dem specifischen Drehungsvermögen $+40^{\circ}$ erhalten. Hoffentlich wird durch diese in grossem Massstabe aufgeführte Arbeit endlich die Frage gelöst werden, ob im Gährungsamylalkohol wirklich zwei chemische Isomere enthalten sind. Zugleich knüpft sich hieran die wichtige Frage, ob das Drehungsvermögen direct von der chemischen Constitution abhängig ist, eine Frage, die jetzt von mehreren Seiten in Angriff genommen zu sein scheint. Im Verlaufe der sich hierüber entspinrenden Debatte machte

sich die Ansicht geltend, dass das Drehungsvermögen wahrscheinlich nicht eine Function der chemischen, sondern der physikalischen Moleküle wäre. Der inactive Amylalkohol erinnert an das inactive Tereben, welches ebenfalls durch Einwirkung von Schwefelsäure entsteht, und dessen chemische Constitution wohl kaum von der des Terpentins verschieden ist. Hr. Prof. Butlerow bemerkte hierzu, dass eine Untersuchung der drehenden Körper im Dampfzustande sehr erwünscht wäre, da bekanntlich die Wärme die complicirten Moleküle dissociire. Von anderer Seite wurde daran erinnert, dass derartige Untersuchungen schon von Biot ausgeführt seien, nach welchen das Drehungsvermögen des dampfförmigen Terpentins zu wachsen scheine.

Hr. Fuchs hat das durch Destillation des Kalksalzes der Paratolylsäure erhaltene Diparatolylketon oxydirt. Durch anhaltendes Kochen mit 10procentiger Chromsäurelösung wird dasselbe nicht angegriffen. Mit drei Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure bildet daraus die entsprechende Ketonsäure $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Es gelang nicht, die zweite Methylgruppe des Ketons zu oxydiren.

Hr. Popoff hat einige Ketone mit secundären Radicalen untersucht, um die Annahmen zu prüfen, die er in frühern Abhandlungen schon ausgesprochen. Durch Destillation des Kalksalzes der Isobuttersäure wurde das Dipseudopropylketon $\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix} \left\{ CO \right.$ erhalten gemengt mit Isobutylaldehyd, welcher mittelst sauren, schwefelig-sauren Natrons abgeschieden wurde. Das reine Keton gleicht sehr dem Körper, welchen Markownikoff durch Oxydation der Dipseudopropylxalsäure erhalten; nur wurde der Siedepunkt des ersteren zu $120-130^\circ$ gefunden, während Markownikoff $135-137^\circ$ angiebt. Mit 5procentiger Chromsäurelösung oxydirt giebt das Keton Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure, letztere als Zersetzungsprodukte des nach Voraussetzung erwarteten Dimethylketons.

Das Phenylpseudopropylketon, $\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} \left\{ CO \right.$ erhalten durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze von Benzoesäure und Isobuttersäure, siedete bei $209-217^\circ$ und gab bei der Oxydation Benzoesäure, Essigsäure und Kohlensäure; Aceton als Zwischenprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Beide Versuche widersprechen daher nicht der von Popoff aufgestellten Regel.

Hr. Prof. Saytzeff machte der Section folgende Mittheilungen. Entsprechend dem von ihm ausgeführten Uebergange von den Chloriden der einbasischen Säuren zu den Aldehyden hat Hr. S. jetzt aus dem Chlorsuccinyl den Doppelaldehyd $C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} COH \\ COH \end{matrix} \right.$ dargestellt. Chlorsuccinyl, mit Eisessig gemengt und mit Aether verdünnt, wurde mit

flüssigem Natriumamalgam behandelt und das Produkt fractionirt; die Ausbeute an Bernsteinsäurealdehyd ist nur sehr gering und beträgt gegen 5 pCt. Derselbe siedet bei 201—203^o, ist in Wasser löslich und giebt mit saurem, schwefeligsaurem Natron nach längerem Schütteln eine krystallinische Verbindung. Mit Chromsäurelösung oder Salpetersäure oxydirt giebt er Bernsteinsäure. Mit Silberoxyd wurde neben Bernsteinsäure noch das Silbersalz der Aldehydsäure

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} \right.$$

erhalten. Mit fünffach Chlorphosphor entstand das Chlorid

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} \right.$$

Entscheidend für die Constitution des Bernsteinsäurealdehyds ist dessen Ueberführung in die normale Oxybuttersäure

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} \right.$$

bei der Einwirkung von Baryt und Kalk. Die freie Säure ist krystallinisch und giebt schwer zu krystallisirende, zerfliessliche Kalk- und Barytsalze. Bei der Oxydation wird sie zu Bernsteinsäure. Der Verfolg dieser Untersuchungen verspricht mehrere interessante Resultate, so die Darstellung des ersten normalen Butylenglycols

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array} \right.$$

In Gemeinschaft mit Hrn. Grabowsky hat Hr. Saytzeff einige Schwefelverbindungen der isomeren Butylalkohole untersucht. Das normale Butylmercaptan siedet bei 97^o—98^o und giebt mit Salpetersäure oxydirt die Butylsulfosäure, deren Bariumsalz mit einem Molekül Wasser in Tafeln krystallisirt, die unter dem Exsiccator verwittern. Das normale Schwefelbutyl zeigte das specifische Gewicht 0.8523 bei 0^o C. und siedete bei 182^o. Das Schwefelbutyl aus dem Gährungsalkohol siedete bei 172—173^o und gab ein in Nadeln krystallisirendes Oxyd, das bei 41^o schmolz.

Ferner berichtete Hr. Saytzeff über eine Arbeit des Hrn. Tupoleff. In Gemeinschaft mit Hrn. Markownikoff hat Letzterer bekanntlich aus der Brombuttersäure die Aethylmalonsäure dargestellt. Während der Fortsetzung dieser Arbeit erschien die denselben Gegenstand behandelnde Abhandlung von Wislicenus und Urech. Da nun deren Resultate mit denen von Hrn. Tupoleff übereinstimmen, so beschränkt sich derselbe auf die Anführung einiger noch nicht beschriebenen Salze. Das Bariumsalz der Aethylmalonsäure ist wasserfrei und krystallisirt in kleinen Nadeln. Das Calciumsalz enthält ein Molekül Wasser, krystallisirt in Prismen und ist in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. Das Natronsalz bildet einen unkrystallinischen Syrup.

Hr. Docent Glinisky sprach über den Körper, welchen er durch Einwirkung von Cyankalium auf gechlorten Acetaldehyd erhalten und den er „Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins“ benannt hat. Die

Analyse ergab für diesen Körper die Formel $C_2H_3ClO \cdot C_2H_3(CN)O$. Durch Einwirkung wässriger Haloïdsäuren zerfällt derselbe in Chlormilchsäure und Essigsäure. Die Constitution dieses Körpers stellt Hr. G. durch die Formel $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ dar, in welcher die fünf Kohlenstoffatome untereinander verbunden sind.

Hr. Butlerow bemerkte hierzu, dass auf Grund der Schwerflüchtigkeit des Körpers und seines leichten Zerfallens in Chlormilchsäure und Essigsäure derselbe viel eher als ein ätherartiger Körper zu betrachten sei, etwa nach der Formel:



Ferner hat Hr. Glinky die Jodmilchsäure durch Erhitzen der Chlormilchsäure mit Jodkalium auf 50° dargestellt. Sie schmilzt bei $84\text{--}85^\circ$ und giebt ein in Tafeln krystallisirendes Zinksalz.

Hr. Prof. Richter theilte einige von ihm und von dem Hrn. Orlowsky gemachte Beobachtungen mit.

Hr. Orlowsky hat das Tereben untersucht zur Feststellung seiner Beziehungen zum Terpentïnöl und gefunden, dass bei der Darstellung des Terebens durch Einwirkung von Schwefelsäure sich bedeutende Mengen Cymol bilden. Terpentïnöl wurde wie gebräuchlich mit Schwefelsäure behandelt, bis es keine Einwirkung auf die Polarisationssebene zeigte, und die von $160^\circ\text{--}210^\circ$ siedende Fraction des Destillates abgeschieden. Durch vielfaches Fractioniren derselben gelang es, daraus zwei Flüssigkeiten mit constantem Siedepunkt abzuschneiden, das bei $155\text{--}157^\circ$ siedende Tereben und bei $174\text{--}176^\circ$ siedendes Cymol.

Das Tereben besass einen angenehmen Geruch und das specifische Gewicht 0.8624 bei 15° . Durch Schwefelsäure wird es wie das Terpentïnöl verändert. Mit der Chromsäuremischung oxydirt gab es geringe Mengen Terephtalsäure (bis zu 0.5 pCt.), wahrscheinlich von beigemengtem Cymol herrührend.

Die bei $174\text{--}176^\circ$ siedende Flüssigkeit erwies sich allen Eigenschaften nach als Cymol. Ihre Menge ist beträchtlicher als die des Terebens und nimmt bei wiederholter Einwirkung von Schwefelsäure zu. Sie zeigte einen angenehmen Geruch nach Citronen, wirkte nicht auf die Polarisationssebene und besass das specifische Gewicht 0.858 bei 16° . Durch Schwefelsäure wurde sie nur schwach gelblich gefärbt. Mit Chromsäurelösung oxydirt wurden 35—40 pCt. Terephtalsäure erhalten. Mit verdünnter Salpetersäure entstand Paratoluylsäure vom Schmelzpunkte $176\text{--}177^\circ$. Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure entstanden Nitroprodukte. Das Bariumsalz der durch rauchende Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäure zeigte alle Eigenschaften des Salzes aus gewöhnlichem Cymol.

Die Bildung des Cymols bei der Darstellung von Tereben erklärt sich aus der oxydirenden Einwirkung der Schwefelsäure, die dabei

theilweise in schwefelige Säure übergeht. Da nun das Terpentiniöl schon an der Luft Sauerstoff aufnimmt, unter Ausscheidung von Kohlensäure und Wasserstoff, so war es wahrscheinlich, dass schon im rohen Terpentiniöl Cymol enthalten sei. In der That gelang es Hrn. Orłowsky aus einem alten, gelb gewordenem Terpentiniöl, welches zuerst mit Kalkwasser gewaschen und dann zweimal mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde, durch vielfaches Fractioniren eine geringe Menge Cymol abzuscheiden (aus anderthalb Liter Terpentiniöl 10 Gramm). Die bei 175—179° siedende Fraction zeigte alle Eigenschaften des Cymols, was durch die Bildung von Terephtalsäure und das Bariumsalz der Sulfosäure constatirt wurde.

Die Umwandlung des Terebens in Cymol betreffend theilte Hr. Richter mit, dass dieselbe leichter und reiner vor sich gehe, als die des Terpentiniöls, was sich durch die grössere Beständigkeit des Terebens erklärt. Es genügt dazu, das Dibromid des Terebens mit alkoholischer Kalilösung zu behandeln und das Produkt über Natrium zu destilliren.

Ferner berichtete Hr. Richter über verschiedene Versuche zur Darstellung des dritten Nitrophenols. Bekanntlich gehört das dritte noch darzustellende Nitrophenol zur Reihe des Dinitrobenzols. Durch Ueberführung des Paranitranilins in die Diazoverbindung und Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit Wasser gelang es ihm nicht, das Nitrophenol zu gewinnen. Ebensovienig durch Umwandlung des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols. Durch Erhitzen des bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzols mit Kalilösung hat er früher das Orthonitrophenol erhalten, ebenso Zincke aus dem bei 38° schmelzenden das flüchtige Nitrophenol. Das dritte Bromnitrobenzol dagegen zeigt keine Reaction mit wässeriger oder alkoholischer Kali- oder Natronlösung bei 150°; bei etwas höherer Temperatur aber sprangen regelmässig alle Röhren. Ebensovienig reagirte das bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak, selbst nicht bei 240°, während die beiden andern, nach Zincke, schon bei 100° die entsprechenden Nitraniline liefern. Vergleicht man diese Reactionen der drei isomeren Benzolderivate mit ihrem Verhalten zu andern Reagentien, wie z. B. zu Cyankalium, oder mit dem Verhalten der Jodphenole zu Chlor (vergl. Borodin in dieser Correspondenz), wobei gerade die Körper der andern isomeren Reihen reagiren, so kommt man zu dem Schlusse, dass die Reactionsfähigkeit der drei isomeren Benzolreihen nicht nur von der relativen Stellung der substituierenden Elemente und Gruppen abhängt, sondern ebenfalls durch die Natur der Reaction und der einwirkenden Reagentien bedingt wird.

Hr. Elketoff theilte mit, dass das Isobutylbromid durch Erhitzen auf 230—240° in das Bromid des Trimethylcarbinols verwandelt wird, und dass das Isoamylbromid unter denselben Bedingungen in

das BrH - Amylen übergeht. Ferner hat Hr. E. gefunden, dass das äthylxalsaure Kalium bei 210—215° in äthylkohlenensaures Kalium und Kohlenoxyd zersetzt wird.

Hr. Preobrashensky entwickelte einige Betrachtungen „über die Bedeutung der latenten Wärme zur Lösung chemischer Fragen“. Für die latente Dampfwärme existirt das Gesetz, dass das Verhältniss der latenten Molekulärwärme (das Produkt der latenten Wärme mit dem Molekulargewicht) zur absoluten Siedetemperatur für alle Körper constant ist, woraus folgt, dass die latente Dampfwärme, ähnlich wie das specifische Gewicht der Dämpfe, zur Bestimmung der Molekulärgrösse dienen kann. Hr. Preobrashensky hält nun dafür, dass dasselbe Gesetz auch für die latente Schmelzwärme Geltung habe. Da aber gegenwärtig die Molekulärgrösse der festen und flüssigen Körper unbekannt ist, so vergleicht Hr. P. nur chemisch ähnliche Körper mit gleicher Atomzahl, deren Molekulärgrösse daher wahrscheinlich gleich ist. Bei solchen Körpern scheint dann in der That die angeführte Gesetzmässigkeit Geltung zu haben, wie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich, in welcher M = Atomgewicht (in zusammengesetzten Körpern = dem mittlern Atomgewicht) L = latente Schmelzwärme, T = absolute Schmelztemperatur und $R = \frac{ML}{T}$:

	M	L	T	R
Zn	65	28.1	688	2.6
Cd	112	13.6	593	2.5
Hg	200	2.8	234	2.4
KNO_3	20	47.8	612	1.5
NaNO_3	17	63.0	583	1.3.

Somit wäre das Wesentlichste der in der Section zum Vortrag gekommenen chemischen Mittheilungen erschöpft.

Wenn nun die officiellen Sitzungen genug des Lehrreichen und Anregenden boten, so genügten sie noch lange nicht dem Eifer der chemischen Section, deren Mitglieder, ihrer innern Natur folgend, in gewissenhafter Erfüllung aller Zwecke der Versammlung, ihre „Berathungen“ noch meistens bis in die tiefe Nacht fortsetzten; was aber da mitgetheilt wurde — darüber werden vielleicht zukünftige Correspondenzen zu berichten wissen. Es wäre noch Vieles über das allgemeine Leben und Weben, die wissenschaftlichen und gesellschaftlichen Genüsse der Naturforscherversammlung zu sagen, Vieles über die allgemeinen Sitzungen zu berichten, in denen mancher interessante Vortrag fesselte, manche Beschlüsse zu zukünftigen Thaten gefasst wurden. Aber alles das gehört nicht in eine nur chemische Berichterstattung. Es sei mir nur gestattet, einiger Ausflüge und des Besuches einiger Fabriken zu gedenken. Den Freunden der Natur-

erforschung im Freien stand zu ihren Excursionen nach botanisch und geologisch interessanten Lokalitäten ein Dampfschiff auf der Wolga zur Verfügung, aber das schlechte Wetter vereitelte manche Unternehmung. Desto lebhafter war die Theilnahme am Besuche verschiedener Fabriken und anderer Anstalten. Ich erwähne unter ihnen die grossartige Stearinsäure- und Schwefelsäurefabrik der Gebrüder Krestownikoff, die unter der rationellen Leitung des Hrn. Dr. C. Saytzeff in stetem Aufschwunge begriffen ist, dann die grosse Ledergerberei und Flachsspinnerei des Hrn. Alafusoff, ferner die dem Kriegsministerium¹ gehörende Pulverfabrik, wo die Naturforscher auf das Eingehendste mit der ganzen Fabrikation und allen artilleristischen Versuchen bekannt gemacht wurden. Den Freunden der Agricultur bot der Besuch der musterhaften landwirthschaftlichen Farmen und Lehranstalt viel des Belehrenden. Ueberall hier erfreuten sich die Naturforscher der zuvorkommendsten Aufnahme und fürstlichen Gastfreundschaft.

So gestaltete sich denn die diesjährige Naturforscherversammlung Dank der allseitigen Fürsorge des Ausrichtungscomités, Dank der seltenen Liebenswürdigkeit und Gastfreundschaft der Professoren, der Stadt und der ganzen Gesellschaft Kasans zu einer in allen Beziehungen genussreichen und erfreulichen, und schieden dann die versammelten Naturforscher nach zehntägigem Tagen viele mit Bedauern, alle aber wohl die angenehmste Erinnerung an das nordische, aber freundliche Kasan mitnehmend.

Die nächste russische Naturforscherversammlung wird im Jahre 1875 in Warschau stattfinden.

Novo-Alexandria, den 1./13. October 1873.

347. A. Henninger, aus Paris 27. October 1873.

Academie, Sitzung vom 28. Juli.

Die HH. E. Pelouze und P. Audouin beschreiben einen Apparat zur Condensation der durch Gase mitfortgerissenen Flüssigkeitstheilchen. Sie lassen einfach das Gas durch eine Reihe Oeffnungen von kleinem Durchmesser, denen gegenüber eine Platte angebracht ist, ausströmen. Die Flüssigkeitstheilchen condensiren sich auf der Platte. Die Vorrichtung hat schon vortreffliche Dienste in der Gasindustrie geliefert.

Academie, Sitzung vom 4. August.

Hr. Berthelot legt der Academie eine Abhandlung über die gegenseitigen Verdrängungen der Wasserstoffsäuren vor. Hr. Ber-