

175. A. Pinner: Reduction der Trichlorangelactinsäure.

(Eingegangen am 19. April.)

Im vierten Heft dieser Berichte (VII, 250) habe ich über die Reduction der Trichlormilchsäure $\text{CCl}_3 \text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ eine Mittheilung zu machen mir erlaubt und schon damals die Absicht ausgesprochen, auch die dieser Säure entsprechende Trichlorangelactinsäure in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen.

Wird nämlich Crotonchloral mit starker überschüssiger Blausäure gekocht, so verbinden sich beide, wie Hr. Bischoff und ich (Berichte V, 208) mitgetheilt haben, zu Crotonchloralcyanhydrat, $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{Cl}_3 \text{O} \cdot \text{HCN}$, welches seinerseits mit starker Salzsäure zersetzt, die Trichlorangelactinsäure $\text{C}_5 \text{H}_5 \text{Cl}_3 \text{O}_3$ liefert. Wird diese Säure mit granulirtem Zink behandelt, so findet eine kräftige Einwirkung statt, und neben Chlorzink entsteht das Zinksalz einer neuen Säure, die man nach dem Ansäuern mit Salzsäure der Lösung durch Aether entziehen kann. Beim Verdampfen des Aethers bleibt sie als in kurzen, dicken Prismen krystallisirende, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche, bei 140° schmelzende, farblose Masse zurück, die einmal aus Aether umkrystallisirt, sich als Monochlorangelactinsäure, $\text{C}_5 \text{H}_7 \text{ClO}_3$, documentirte.

Demnach verläuft die Reduction bei der Trichlorangelactinsäure in anderer Weise, wie bei der Trichlormilchsäure. Während dort nicht die erwartete Monochlormilchsäure $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{ClO}_3$, sondern durch Wasserabspaltung die Monochloracrylsäure $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{ClO}_2$ entsteht, verläuft hier die Reduction in normaler Weise, es werden für zwei Chloratome zwei Wasserstoffatome resubstituirt, genau so, wie bei der Reduction der Trichlorcrotonsäure Monochlorcrotonsäure entsteht. Ich beabsichtige, die Monochlorangelactinsäure weiterer Untersuchung zu unterziehen, namentlich aus ihr die entsprechende Glycerinsäure darzustellen.

Correspondenzen.**176. H. Schiff, aus Florenz den 3. April 1874.**

Ein Bericht über die Arbeiten der landw. Versuchstation in Mailand in den Jahren 1872 und 1873 ist von A. Pavesi und E. Rotondi veröffentlicht worden. Zahlreiche Angaben über Bereitung und Zusammensetzung von Düngmitteln, ferner eine grosse Anzahl von Boden-, Wasser- und Aschenanalysen haben zunächst nur

locales Interesse. Ich erwähne von denselben nur eine Analyse der Lapilli vom letzten Ausbruch des Vesuvs mit: ¹⁾

49.5 Si O², 41.65 Al² O³, 3.46 Ca O und 5.20 Fe O, Mg O und Alkalien, sowie ein Mineralwasser von San Colombano (in der Gegend von Como) mit 24 Mgr. Jod und etwa ebensoviel Brom im Liter. — Pavesi und Rotondi berichten auch über einen Fall von Selbstentzündung von Heu. —

Eine als Parabuxin bezeichnete basische Substanz, welche von B. Pavia bei der Darstellung von Buxin aus *Buxus sempervirens* als Nebenprodukt erhalten wurde, ist von Pavesi und Rotondi analysirt worden. Während das Buxinsulfat in Weingeist ziemlich leicht löslich ist, zeigt sich das Parabuxinsulfat darin unlöslich. Aus heissem Wasser erhält man letzteres Sulfat in farblosen, amorphen Warzen von der Zusammensetzung C²⁴ H⁴⁸ N² O, SH² O⁴. Auch ein in mikroskopischen Nadeln erhaltenes Chlorhydrat C²⁴ H⁴⁸ N² O, 2HCl, das entsprechende Chlorplatinat, sowie die als weisse Gelatine fällbare freie Base sind mit übereinstimmenden Resultaten analysirt worden. Das Nitrat setzt sich aus der heissen Lösung in perlgänzenden Schuppen ab.

Versetzt man Tanninlösung mit Kupferacetat, so wird durch je 1.76 Th. Tannin (Fleck) oder 1.67 Th. (Wolff) ein Th. Kupfer in Form von Tannat abgeschieden. Mit einem (vielleicht weniger reinen) Tannin fanden Pavesi und Rotondi diesen Coefficienten = 1.81. Lösten sie aber das Kupfersalz in einem geringen Ueberschuss von Ammoniumcarbonat und verwandten die aufgekochte und filtrirte Lösung zur Fällung des Tannins, so wurden zur Ausfällung von 1 Th. Kupfer 2.81 Th. des obigen Tannins verbraucht. Pavesi und Rotondi benutzen diesen Coefficienten zur Gerbstoffbestimmung, sowohl auf gewichts-, als auch auf maassanalytischem Wege. Den in der ammoniakalischen Lösung entstehenden Niederschlag fanden sie nahezu der Formel C¹⁴ H⁴ Cu² (NH⁴)² O⁹ + H² O entsprechend zusammengesetzt. Die in der vorigen Correspondenz (S. 360) geäußerte Ansicht, dass eine daselbst erwähnte tannimetrische Methode mittelst Quecksilbernitrat unbrauchbar sei, ist von Pavesi und Rotondi experimentell bestätigt worden. ²⁾

¹⁾ Ein wenig bekanntes chemisches Curiosum ist es wohl, dass ein Chemiker Pepe in Neapel vor 50 Jahren in den Lapilli vom October 1822 2¼ p. m. Gold, 1 p. m. Silber und bis zu 60 p. m. Antimon gefunden haben wollte.

²⁾ Die chemisch-technische Literatur besitzt eine sehr grosse und noch täglich sich vermehrende Anzahl von tannimetrischen Methoden, welche nicht allein unter sich wenig Uebereinstimmung zeigen, sondern auch mit derselben Methode erhalten verschiedene zuverlässige Analytiker verschiedene Resultate, wie z. B. in dem oben erwähnten Fall: Ohne Zweifel liegt dies zum grossen Theil an der wechselnden Zusammensetzung des zum Vergleich angewandten Tannins. Nachdem die Gallusgerbsäure als Digallussäure erkannt worden ist, wäre es rationell, nur reine Digallus-

Zur Bestimmung des relativen Säuregehalts von Wein, Most, Milch u. s. w. wäre nach Pavesi und Rotondi Kalkwasser mit Rosolsäure als Indicator jeder anderen alkalischen Flüssigkeit vorzuziehen.

C. Besana (Mailand) beschreibt weitläufig, dass man schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe mit Kupferoxyd in einer gewogenen und mit Stickgas gefüllten Röhre verbrennen und aus dem Sauerstoffverbrauch (Gewichtsverlust der Röhre minus der bekannten Substanzmenge) nach der indirecten Methode die Zusammensetzung berechnen könne. Er erwähnt gut stimmende Analysen von Naphtalin.

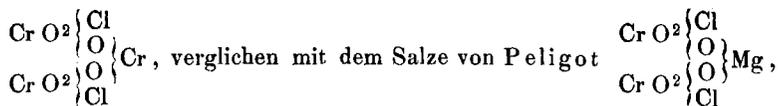
E. Paternò hat jetzt die bereits in meiner Correspondenz vom 3. Januar (S. 81) erwähnte Untersuchung bezüglich der Identität von Campho- und Tereben-Cymol ausführlich veröffentlicht (*Gazz. chim. IV, p. 113.*). Ausser den bereits angeführten Blei- und Bariumsalzen der Cymolsulfosäure, beschreibt er jetzt noch das Kalksalz mit $2 - 2\frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O}$ (gef. 8.55 pCt.), das Natriumsalz mit $3 \text{H}^2 \text{O}$ (gef. 17.1—17.8 pCt.) und das Nickelsalz mit $5 \text{H}^2 \text{O}$. Ein blauweisses, bei 150° sich unter Wasserverlust braun färbendes Kupfersalz wurde nicht analysirt. Das Kaliumsalz konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Die aus dem Bleisalz durch $\text{H}^2 \text{S}$ dargestellte Lösung der freien Säure giebt beim Verdunsten im Vacuo eine blättrige Krystallmasse. Vorstehende Verbindungen waren mit Camphocymol dargestellt worden. — Paternò ist damit beschäftigt, die Oxydationsprodukte verschiedener Thymol-methyläther zu studiren.

Ihr Correspondent hat (*Gazz. chim. IV, p. 120*) verschiedene Beobachtungen über Chromsäurederivate zusammengestellt. Er discutirt die Formel des sog. Chromdioxyds Cr O^2 und glaubt, dass dasselbe mit grösserer Wahrscheinlichkeit als Chromchromat $\text{Cr}(\text{Cr}^2 \text{O}^2) \text{O}^4$ zu betrachten sei, dass aber einzelne auf trockenem Wege erhaltene Dioxyde wohl auch als Superoxyde angesprochen werden könnten. Für die von Thorpe erhaltene Verbindung $\text{Cr}^3 \text{O}^6 \text{Cl}^2$ hält er nach Eigenschaften und Bildungsweise die Formel

säure als tannimetrisches Vergleichsobject in Anwendung zu bringen; hierzu eignet sich wohl am Besten die mittelst weingeistiger Lösung von Gallussäure und Arsensäure dargestellte Verbindung. — Hat das mittelst Kupferacetat gefüllte Tannat die

Zusammensetzung $\text{C}^{14} \text{H}^4 \text{Cu}^3 \text{O}^9$, so verlangt 1 Th. Kupfer gerade 1.70 Th. Digallussäure, entsprechend dem Mittel der Angaben von Fleck und Wolff (1.715). Das ammoniakalische Kupfersalz verlangt nach obiger Zusammensetzung auf 1 Th. Kupfer 2.54 Th. Digallussäure. Wurden dagegen 2.81 Th. verbraucht, so enthielt das angewandte Tannin nur etwa 91 pCt. Gerbsäure. Die Methode wäre also auch zur Bestimmung der Reinheit des Tannins verwerthbar. In dem demnächst in den Annalen zu veröffentlichenden zweiten Theil meiner Abhandlung über die Constitution der Gerbsäure werde ich zeigen, dass sämtliche bis jetzt analysirte Gerbsäuresalze sich in befriedigender Weise durch die Formel $\text{C}^{14} \text{H}^{10} \text{O}^9$ auflösen lassen.

H. S.



nicht für zulässig, sofern letztere eigentlich nur die auf ein zweierthiges Metall übertragene Formel des Kaliumsalzes $\text{CrO}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OK} \end{array} \right\}$ in sich enthalte. Er bespricht die Constitution der Lösung des Kaliumdichromats, und die Discussion einiger Umsetzungserscheinungen leitet ihn dahin, dieses Salz auch in Lösung als eine neutrale Verbindung zu betrachten, also abweichend von der Lösung des entsprechenden Sulfats und Chromosulfats, welche sich bekanntlich mit Wasser zersetzen.

Einer Beobachtung von E. Paternò (*Gazz. chim. IV, p. 149*), dass bei der Darstellung von Essigäther und von Jodäthyl mit wasserfreien Materialien ein weniger gutes Resultat erzielt werde, kann ich mich nach vielen Erfahrungen in so fern bestätigend anschliessen, als ich häufig beobachtete, dass bei Aetherificirungen ein etwas gewässertes Weingeist bessere Resultate giebt, als absoluter, und ich habe darüber sogar mehrmals vergleichende Versuche anstellen lassen. Letztere wurden gerade dadurch hervorgerufen, dass meine Empfehlung von etwas gewässertem Weingeist, gegenüber der Angabe der Lehrbücher, von den Laboranten oft nur mit Misstrauen aufgenommen wurde. Diese Versuche ergaben meist eine geringere Ausbeute bei Anwendung von absolutem Alkohol.

177. A. Henninger, aus Paris, 14. April 1874.

Akademie, Sitzung vom 23. März.

Hr. Berthelot giebt eine Reihe Bestimmungen über die Wärmetönungen beim Verdünnen von Salpetersäure verschiedener Concentration mit einer grossen Menge (200 Moleküle) Wasser. Die erhaltenen Zahlen können annähernd durch drei empirische Formeln ausgedrückt werden, welche für die Temperatur 9.7° (vor der Mischung) gültig sind.

Beim Vermischen einer Salpetersäure $\text{NO}^3\text{H} + n\text{H}^2\text{O}$ mit $200\text{H}^2\text{O}$ finden folgende Wärmetönungen statt:

$$\text{von } n = 0 \text{ bis } n = 5; Q = \frac{16.25}{1.773 + n} - 2.04$$

$$\text{von } n = 5 \text{ bis } n = 15; Q = \frac{4.4}{n} - 0.53$$

$$\text{von } n = 15 \text{ bis } n = 200; Q = -\frac{3.60}{n}.$$