

- Edw. Vogel: *The revelations of the spectrum*. St. Francisco 1875. (Vom Verf.)
 W. Spring: *Hypothèses sur la cristallisation*. Liège 1875. (Vom Verf.)
 H. Kämmerer: Untersuchungen über die Luft in Schulzimmern bei Luft- und
 Ofenheizung. Sep.-Abdr. München 1875. (Vom Verf.)
 E. Nölting: Zur Constitution der Benzolderivate. Inaug.-Dissert. Zürich 1875.
 (Vom Verf.)

Als Austausch:

- Der Naturforscher. Heft 7 (Juli).
 Polytechnisches Notizblatt. No. 16, 17.
 Repertorium der Naturwissenschaften. No. 7.
 Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 178, Heft 1.
 Archiv der Pharmacie. Juli.
 Chemisches Centralblatt. No. 30—38.
 Deutsche Industriezeitung. No. 30—35.
 Journal für praktische Chemie. Bd. XII, No. 1, 2, 3, 4.
 Monatsberichte der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. April.
 Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XXIV, Heft 6.
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 11.
 Centralblatt für Agriculturchemie. August.
Bulletin de la Société chimique de Paris. T. XXIV, No. 3, 4, 5.
Bulletin de la société industrielle de Rouen. No. 2. (Avril à Juin 1875.)
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 21—34.
Revue scientifique. No. 5—8.
Archives des sciences physiques et natur. Genève. No. 210 (Juin), 211 (Juillet).
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 6, 7.
Journal of the chemical society. August, September.
American Chemist. Vol. V, No. 12, Vol. VI, No. 1, 2.
Gazzetta chimica italiana. Fasc. 6.

Durch Kauf:

- Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 217, Heft 2—6.
Comptes rendus. No. 4—12.

Mittheilungen.

357. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Universitäts- laboratorium Würzburg.

(Eingegangen am 8 September.)

Meine fortgesetzten Untersuchungen über die isomeren Milchsäuren und namentlich über Aethylenmilchsäure, schreiten zwar wegen grosser Schwierigkeiten in Beschaffung genügender Mengen der letzteren in reinem Zustande nur langsam fort, haben aber seit meinem letzten Berichte über diesen Gegenstand (Annalen 167, 346) doch einige, besonderer Mittheilung nicht unwerthe Resultate ergeben.

Es ist mir nämlich gelungen, den schon früher theoretisch hervor- gehobenen nahen Zusammenhang der Hydracrylsäure und Aethylen- milchsäure als einen auch genetischen nach zwei Richtungen hin nach- zuweisen, indem ich sowohl bei der Darstellung der Säure aus Aethy- lenhydratcyanür Hydracrylsäure auffand, als auch neben Hydracrylsäure aus Glycerinsäure Aethylenmilchsäure erhielt.

Ich habe früher (loc. cit. 350) erwähnt; dass bei der Reinigung des äthylenmilchsauren Zinks krystallinische Salze abgeschieden werden, welche viel gewöhnliches Zinklactat enthalten. Neben diesem ist aber noch ein leicht lösliches Salz zugegen, welches sich als das der Hydracrylsäure auswies. In Folge dessen führte ich bei späteren Darstellungen die rohe Aethylenmilchsäure zur einen Hälfte in Zinksalz, zur anderen in Calciumsalz über, concentrirte beide Lösungen und erhielt nach dem Vermischen bei längerem Stehen Krusten von Zink-Calcium-Hydracrylat in freilich nur unbedeutenden Mengen. Dieselben wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt und lieferten nun der Formel $C_{12} H_{20} Zn Ca O_{12}$ ganz entsprechende analytische Werthe: C 31.17 und 30.96 anstatt 31.24 pCt.; H 4.52 und 4.54 statt 4.34 pCt.; Ca 8.80 statt 8.68 pCt. und Zn 14.04 statt 14.10 pCt. Mit Jodwasserstoff auf 120° erhitzt, gaben sie bei 83° bis 84° schmelzende Beta-Jodpropionsäure.

Beim Eindunsten der Mutterlauge setzte sich noch etwas Doppelsalz ab; noch mehr davon wurde aus der nun dünn syrpförmig gewordenen Flüssigkeit durch Zusatz von viel absolutem Alkohol gefällt. Die filtrirte alkoholische Lösung hinterliess beim Verdampfen einen amorphen Syrup, aus welchem die Säure durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether abgeschieden wurde. Sie lieferte nun ein durchaus amorphes, gummiartiges Zinksalz, aus welchem durch Natriumcarbonat das in heissem, absoluten Alkohol reichlich lösliche Natriumsalz und aus diesem schliesslich durch Zusatz von Silbernitrat und Alkohol das Silbersalz dargestellt wurde. Alle drei Salze ergaben, im Vacuum zu constantem Gewichte getrocknet, die für milchsaure Salze berechneten Metallmengen. Das Zinksalz färbte sich schon bei 120° unter Gewichtsverlust gelb, das Natriumsalz schmolz bei 160° noch nicht.

Wiederholte Darstellungen von Betajodpropionsäure aus Glycerinsäure und Jodphosphor hatten grössere Mengen von Mutterlaugen ergeben, welche an Aether viel organische Säure abgaben. Bis zur Erschöpfung mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt wurde durch Abdestilliren desselben ein braunes Oel erhalten, welches beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte. Beim Abpressen zwischen Filtrirpapier blieb feste Jodpropionsäure zurück. Dem Papiere wurde durch Aether ein braunes, nicht mehr krystallisirendes Oel entzogen, welches sich in viel Wasser löste. Die erwärmte Lösung wurde durch allmählig eingetragenes, frisch gefälltes Silberoxyd zersetzt. Als sich kein Jodsilber mehr abschied, wurde die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entsilbert, die klare Lösung vom absorbirten Gase befreit und zu gleichen Theilen mit Zink- und Calciumcarbonat neutralisirt. Nach genügender Concentration wurden beide Salze mit einander gemischt. Es bildete sich noch viel Zink-Calciumhydracrylat, dessen letzte An-

theile durch absoluten Alkohol und etwas Aether abgeschieden wurden.

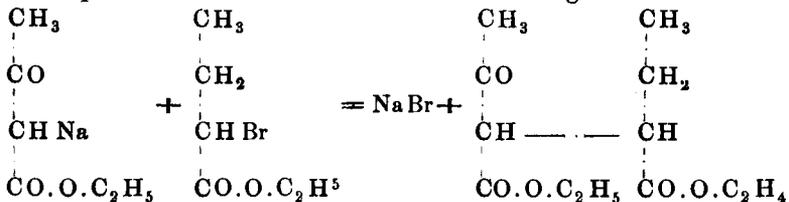
Das alkoholische Filtrat hinterliess beim Verdunsten einen durchsichtigen Syrup, dessen Säure ein gummiartiges Zinksalz lieferte, welches nach monatelangem Verweilen im Vacuum constantes Gewicht annahm und nun bei der Analyse 29.44 pCt. C; 4.26 pCt. H und 26.83 pCt. Zn ergab (milchsaures Zink $C_6 H_{10} Zn O_6$ erfordert 29.64, 4.11 und 26.75 pCt.). Das aus diesem Zinksalze dargestellte Natriumsalz besass vollkommen die Eigenschaften desjenigen der synthetisch dargestellten Aethylenmilchsäure und lieferte beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 120° keine feste Jodpropionsäure.

Es unterliegt danach kaum einem Zweifel, dass Glycerinsäure neben der festen Betajodpropionsäure kleine Mengen einer nicht krystallisirenden Isomeren liefert, welche in Aethylenmilchsäure verwandelt werden kann.

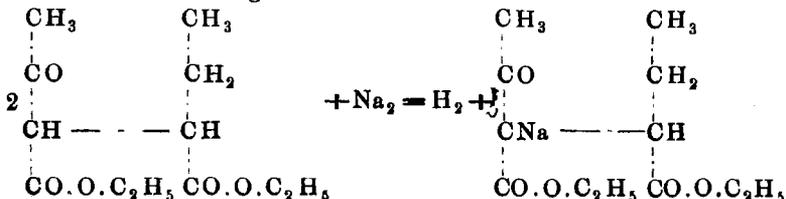
Ich hoffe es wird mir gelingen, die Bedingungen, unter denen Aethylenhydratcyanür übergeht, aufzufinden und damit ein Mittel zu erhalten, auch die Aethylenmilchsäure selbst in Hydracrylsäure überzuführen.

Aus dem Gebiete der Acetessigestersynthesen sind Untersuchungen über zwei isomere Aethylacetbernsteinsäureester bis zu mittheilenswerthen Resultaten gediehen.

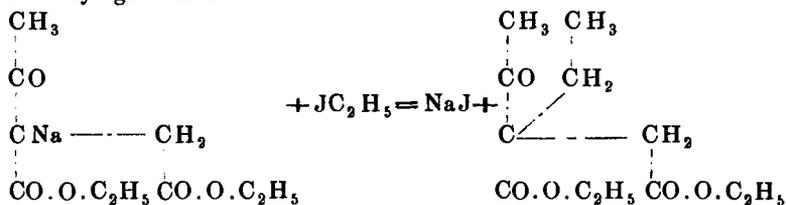
Hr. F. Clowes stellte durch Zersetzung des Natracetessigesters mit Alphabrombuttersäureester nach der Gleichung



den β -Aethylacetbernsteinsäureester dar. Da derselbe bei 262° fast unzersetzt siedet, kann er leicht rein als farbloses Oel erhalten werden. Mehrere Elementaranalysen ergaben zur Formel $C_{12} H_{20} O_5$ sehr gut stimmende Resultate. Hr. Clowes untersucht jetzt die Spaltungs- und Reductionsprodukte dieser Verbindung und hat constatirt, dass dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur Natrium unter stürmischer Wasserstoffentwicklung löst.



Die isomeren α -Aethylacetylbernsteinsäureester hat Herr C. Huggenberg aus reinem Acetylbernsteinsäureester durch Umwandlung desselben in die Natriumverbindung und Zersetzung letzterer mit Jodäthyl gewonnen:



Derselbe destillirt zwischen 263° und 265° unter geringer Zersetzung als farbloses Oel, welches bei der Analyse gut stimmende Procentzahlen gab. Von der isomeren β -Verbindung unterscheidet er sich dadurch, dass er bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme ohne jede Einwirkung auf Natrium ist.

358. A. Ladenburg: Zur Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 12. September.)

In einer Mittheilung, die ich vor einigen Monaten der chemischen Gesellschaft vorlegte¹⁾, habe ich den Nachweis zu geben versucht, dass die 6 Wasserstoffatome im Benzol gleichwerthig seien. Derselbe bestand im Wesentlichen darin, dass ich zeigte, dass die Phenole aus 4 verschiedenen Quellen, welche nachweislich die OH-Gruppe an Stelle von 4 verschiedenen Wasserstoffatomen des Benzols enthielten, untereinander identisch sind und weiter den Beweis führte, dass es zwei Paare von Wasserstoffatomen im Benzol gibt, die zu einem Wasserstoffatom symmetrisch liegen. Schon damals habe ich übrigens angeführt, dass dieser letzte Theil meiner Beweisführung nicht unangreifbar sei, namentlich auch deshalb, weil nun die Thatsachen, auf denen er beruhte und die ich nicht selbst controlirt hatte, nicht über jeden Zweifel erhaben schienen. Deshalb habe ich eine neue Reihe von Versuchen begonnen, deren Zweck die endgültige Feststellung von der Existenz zweier symmetrischer Wasserstoffatompaaire im Benzol war.

Es ist ganz klar, dass man zu einem solchen Nachweis gelangen muss, wenn man von einem Monosubstitutionsprodukt des Benzols ausgehend, in diesem der Reihe nach alle 5 Wasserstoffatome durch dieselbe Atomgruppe substituirt und die so entstehenden 5 gleich zu-

¹⁾ Diese Ber. VII, 1684.