

säure krystallisirt es in aus Nadeln zusammengesetzten Drusen, seine Zusammensetzung ist $C_6 H_4 (NO_2)_2 CH_3 COOK + 2 H_2 O$

	Theorie.	Versuch.
$2 H_2 O$	11.99 pCt.	11.77 pCt.
K	14.80	15.36

(wasserfreies Salz).

Noch ist zu bemerken, dass beim Umkrystallisiren der durch Aether extrahirten Säure sich in den letzten Mutterlaugen schön ausgebildete Krystalle zeigten, welche sich bei der näheren Untersuchung als Oxalsäure erwiesen, ein Beweis, dass ein Theil der Paratoluylsäure verbrannt war. Die Anwesenheit einer isomeren Säure konnte nirgends beobachtet werden.

Ich gedenke zunächst diese Dinitrosäure in eine Mononitrosäure überzuführen, um diese mit den jetzt schon bekannten zu vergleichen, ferner werde ich die Einwirkung von Brom auf Paratoluylsäure untersuchen, da bis jetzt auf diesem Wege noch keine reine Bromsäure dargestellt worden ist.

Göttingen, Universitätslaboratorium, December 1875.

Correspondenz.

487. A. Kuhlberg, aus St. Petersburg.

(Sitzung der russischen chem. Gesellschaft am 6./18. November 1875.)

Hr. D. Mendelejeff hat im Jahre 1869 (Annal. Chem. Pharm. Suppl. VIII, p. 133) das Gesetz aufgestellt, dass die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen, die periodischen Functionen der Atomgewichte dieser Elemente sind. Dieses Gesetz lies einige neue Elemente erwarten, schon Hr. Mendelejeff nannte sie Ekaaluminium und Ekasilicium. Die Eigenschaften des Ekaaluminiums lassen sich folgendermaassen vorausbestimmen. Das Atomgew. $El = 68$, Oxyd $El^2 O^3$, Salze $El X^3$ z. B. $El Cl^3$ muss 39 pCt, Metall und 61 pCt. Chlor liefern, es muss flüchtiger als $Zn Cl^2$ sein. $El^2 S^3$ muss mit Schwefelwasserstoff entstehen, und in Schwefelammonium unlöslich sein. Das Metall könnte leicht durch Reduction erhalten werden und das spec. Gew. von 5.9 besitzen etc. Ohne dieses Gesetz war es nicht möglich, die Elemente und ihre Eigenschaften vorauszubestimmen.

Hr. Lecoq de Boisbaudran (C. R. p. 493) hat durch seine verbesserte Methode der Spectralanalyse das Gallium entdeckt. Die Abseheidung desselben, die Eigenschaften, die er beschreibt, lassen ver-

muthen, dass das neue Metall Ekaaluminium ist. Wenn weitere Untersuchungen diese Identität bestätigen, so ist das ein Beweis für die Nützlichkeit des erwähnten Gesetzes.

Hr. D. Mendelejeff berichtet über seine Bestimmungen des Ausdehnungscoefficienten der Luft bei gewöhnlichem Drucke, nach Versuchen, die er in Gemeinschaft mit Hrn. N. Kajander ausgeführt hat. Ein eiförmiges Gefäss, dessen Inhalt $V = 3772.24$ Grm. Quecksilber entsprach, wurde zuerst mit Wasserdämpfen von 100° und dann mit thauendem Eise umgeben. Dieses Gefäss läuft unten und oben in dünne Capillarrohren aus, die aus der Wanne hervorragen. Das untere Rohr ist mit Krähnen versehen, die das Zu- und Abgiessen des Quecksilbers gestatten. Ausserdem hat dieses Rohr eine Marke, bis zu welcher das Quecksilber herausgelassen wird. Das obere Capillarrohr geht durch einen Kühler und steht in Verbindung mit einem Naphtamanometer. Das andere Ende des Naphtamanometer schliesst sich an einem grossen Glasballon ($13\frac{1}{2}$ Liter) an, der in einer Wanne auf constante Temperatur erhalten wird. Wird das eiförmige Gefäss mit sorgfältig getrockneter Luft angefüllt, so sperrt man es durch die Quecksilberverschlüsse ab, und lässt den Apparat etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden stehen, so lange bis nicht die geringste Veränderung im Naphtamanometer bemerkbar ist. Ebenso verfährt man, wenn das eiförmige Gefäss von Eis und Wasser umgeben ist, lässt dann Quecksilber in dasselbe hineinfließen, bis die Elasticität der Luft dieselbe wie früher ist. Aus diesen Versuchen folgt, dass bei einem Druck von $750-770^{\text{mm}}$ der Ausdehnungscoefficient der Luft $\alpha = 0.0036893$ ist. Der mögliche Fehler ist im Durchschnitt ± 0.0000005 . $\frac{1}{\alpha} = 271.42$.

Hr. A. Buttleroff berichtet für Hrn. N. Zinin über einige Derivate des Lepidens. Das durch Einwirkung von Brom auf in Essigsäure gelöstes Lepiden entstehende Dibromlepiden, verwandelt sich bei Einwirkung oxydirendes Agentien in Dibromoxylepiden. Letzteres krystallisirt in Nadeln, die denen des Dichloroxylepidens sehr ähnlich sind. Sie schmelzen bei 222° . 1 Theil derselben ist in 40 Theile kochender Essigsäure löslich. Beim Ueberhitzen der Substanz bilden sich auch hier, wie bei den Chlorverbindungen, Isomeren, eben dasselbe findet *stets* bei Einwirkung einer ungenügenden Menge von Aetzkali statt. Diese isomere Verbindung krystallisirt aus Essigsäure in rhombischen Krystallen, 1 Theil derselben ist in 66 Theile kochender Essigsäure und in 1000 Th. kochendem Alkohol löslich, sie schmilzt bei 239° .

Wenn die essigsäure Lösung des Dibromoxylepidens mit Zink behandelt wird, so bilden sich zwei Verbindungen, Bibromlepiden und Hydrobibromoxylepiden, von denen erstere identisch ist mit der durch directe Einwirkung vom Brom auf Lepiden gewonnenen. Das Hydro-

bibromoxylepiden krystallisirt aus kochender Essigsäure in kurzen Nadeln. 1 Th. löst sich in 172 Th. kochender Essigsäure. Hr. Zinin hat Chlor auf in Essigsäure gelöstes Lepiden einwirken lassen, er konnte aber hier nicht Dichlorlepiden erhalten.

Die HH. A. Buttleroff und E. Wagner theilen folgende aus dem Laboratorium der Kasanschen Universität eingelaufenen Arbeiten, mit.

Die HH. N. Grabowsky und L. Sayzeff haben über Brombutylen und Butylglycol aus normalem Butylalkohol gearbeitet. Das erhaltene Brombutylen siedete bei 164—165. Farblose Flüssigkeit von süßlichem Geschmacke, die sich bei der Destillation ein wenig zersetzt. Ausdehnungcoefficient von 1 bis 20° = 0.00082. Das daraus erhaltene Glycol siedet bei 191 bis 192° (747.1^{mm}). Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure erhielten die HH. Grabowsky und Sayzeff Glycolsäure und Glyoxylsäure, es bildet sich jedoch entweder nicht, oder nur in sehr geringen Mengen Alphaoxybuttersäure.

Die HH. S. Kanonnikoff und A. Sayzeff berichten über einen Versuch der Darstellung eines secundären Alkohols mit Radicalen von Aethyl und Allyl. Zink, Jodäthyl, Jodallyl und Ameisensäureäther werden der Einwirkung unterworfen. Die aus dieser Reaction entstehende Verbindung erwies sich als Diallylcarbinol.

Hr. M. Sayzeff über Diallylcarbinol aus Jodallyl, Zink und Ameisenäther. Aus dem Jodür des auf diese Weise erhaltenen Carbinols will Hr. Sayzeff mittelst Jodallyl und einem Metall einen Kohlenwasserstoff C₁₀ H₁₆ (Triallylformen) erhalten, und denselben mit den bis hierzu bekannten derselben Formel vergleichen.

HH. E. Wagner und A. Sayzeff. Ueber das Bromamylen und das Amylglycol aus dem Diäthylcarbinol. Die Verfasser stellten aus dem Diäthylcarbinol Bromamylen dar und daraus das Amylenglycol mit dem Siedepunkt 187°.5. Bei der Oxydation der letzteren Verbindung wurde neben anderen Produkten Alphaoxybuttersäure und Ameisensäure erhalten, weshalb für diese beiden Verbindungen folgende Lagerung der Gruppen angenommen werden muss. Für das Amylenglycol CH₃ . CH₂ . CH (HO) CH (HO) CH₃ und folglich für das entsprechende Amylen CH₃ . CH₂ . CH . CH . CH₃.

HH. E. Wagner und A. Sayzeff. Ueber die Verwandlung des Diäthylcarbinols in Methylpropylcarbinol. Dieser Uebergang wird hervorgerufen durch Abscheidung des Amylens aus dem Jodanhydrid des Diäthylcarbinols und die darauf folgende Vereinigung des so erhaltenen Amylens mit Jodwasserstoff, wobei man das Jodanhydrid des Methylpropylcarbinols erhält. Die HH. Wagner und Sayzeff vergleichen die Derivate dieser Alkohole, die in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit aufweisen und ebenso verhalten sich die Oxydationsprodukte derselben.

Hr. E. Wagner hat gefunden, dass bei der Reaction von Zinkäthyl auf das Anhydrid der Essigsäure die Bildung des secundären Butylalkohols erfolgt. Dieser Alkohol ist das Methyläthylcarbinol, und wird bei der Reaction eine günstige Ausbeute erhalten. Die Bildung von Aetol konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Hr. A. Buttleroff verliest folgende aus dem Laboratorium der Moskauer Universität eingelaufenen Arbeiten.

Hr. A. Lebedeff. Ueber die synthetische Pyroweinsäure Simpsons. Eine sorgfältige Untersuchung der Salze und Derivate dieser Säure ergaben die vollständige Identität derselben mit der durch Destillation der Weinsäure erhaltenen Pyroweinsäure.

Hr. W. Markownikoff. Ueber das Vorkommen von Aceton im Harne eines Diabetikers. Hr. Markownikoff kann sich nicht entscheiden, ob das von ihm aufgefundenene Aceton aus den Elementen des Organismus entstanden ist, oder sich aus dem, dem Kranken verabfolgten Glycerin gebildet habe. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung werden angemeldet.

Hr. W. Markownikoff. Ueber die Gesetze der Bildung gesättigter Verbindungen aus den ungesättigten organischen Molekülen. Hr. W. Markownikoff untersucht von Neuem die Bildung des Propylenchlorhydrates durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Propylen. Bei der Oxydation der erhaltenen Verbindung erhielt Hr. Markownikoff entsprechend den früheren Untersuchungen Monochloraceton. Diese Arbeit wurde wieder aufgenommen, da Hascey bei der Oxydation des Propylenchlorhydrates Chlorpropionsäure erhielt.

Hr. A. Popoff hat eine Abhandlung über die Oxydation des Isopropylhexylketons eingesandt. Dieses Keton wurde von H. A. Fuchs im Warschauer Laboratorium durch Destillation eines Gemenges der Kalksalze der Isobuttersäure und Oenanthylsäure dargestellt. Man wendet bei dieser Reaction einen Ueberschuss des ersteren Salzes an. Dieses Keton $C_{10}H_{20}O$ ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischen Geruche, die zwischen 200 und 210° siedet. Bei der Oxydation derselben erhält man Oenanthylsäure, Essigsäure, Aceton und Kohlensäure.

Hr. A. Buttleroff berichtet über die Verwandlung einiger Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in die ihnen entsprechenden Alkohole. Indem Hr. Buttleroff sich auf die Beobachtung stützte, dass das Heptylen aus dem Pentamethyläthyl bei andauernder Berührung mit Wasser, Alkohol und Salpetersäure in das Hydrat des Pentamethyläthyls übergeht, versuchte er die Wirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das flüssige Isobutylen. Findet diese Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur statt, so bildet sich Trimethylcarbinol, wird dagegen das Gemenge in zugeschmolzenen Röhren erwärmt, so entsteht Diisobutylen.

Hr. A. Buttleroff hat den Milchsaft der Pflanze *Cynactum acutum* untersucht. Diese Pflanze wächst an den Ufern des Amu-Daria und wird von den dortigen Bewohnern als ein für die Kamele giftiges Nahrungsmittel gehalten. Die Untersuchung konnte jedoch keine giftigen Bestandtheile nachweisen. Der Saft enthält in seinem wässrigen Theile Chlorkalium, aus der harzigen Masse wurde ein krystallinischer Körper erhalten, welcher annähernd der Formel $C_{15}H_{24}O$ entsprach.

Die HH. F. Beilstein und A. Kurbatow machen folgende Angaben. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Acetanilid in krystallisirter Essigsäure bildet sich $C_6H_3Cl_2(C_2H_3O.HN)$ und $C_6H_2Cl_3(C_2H_3OHN)$. Die erste Verbindung schmilzt bei 143° , die zweite bei 204° . Die Trichlorverbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Chloracetyl auf Trichloranilin (Schmelzp. $77^\circ.5$. Siedep. 260°). Trichloranilin giebt bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol $C_6H_3Cl_3$, dessen Schmelzpunkt bei $63^\circ.5$ und dessen Siedepunkt bei $208^\circ.5$ liegt.

Hr. P. Latschinoff berichtet für Hrn. M. Kutscheroff, dass man bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat auf Bromvinyl (C_2H_3Br Siedep. 160 — 170°) Essigäther und Acetylen erhält. In derselben Weise reagirt trocknes Silberacetat bei 150° .

Hr. N. Menshutkin berichtet für Hrn. C. Kern, dass man bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Chlorgoldchloronatrium einen orangefarbenen Niederschlag erhält, der sich bei geringem Erwärmen ausscheidet. Dies ist eine sehr empfindliche Reaction auf Gold. Ferner hat Hr. Kern gefunden, dass Jodkalium bei Gegenwart von Rhodankalium in den Lösungen der Palladiumsalze keinen Niederschlag von Palladiumjodid hervorbringt.

Hr. N. Lubawin hat gefunden, dass die Zersetzung und Veränderung des Aldehydammoniaks, die nach einiger Zeit erfolgt, durch die Kohlensäure der Luft bewirkt wird. Diese Säure verdrängt einen Theil des Aldehydes, der aus dem übrigen Aldehydammoniak in Reaction tritt und wahrscheinlich Oxaldin bildet. Wenn Trimethylamin auf Aldehyd in wasserfreiem Aether einwirkt, so scheidet sich Wasser ab und es bilden sich Condensationsprodukte des Aldehydes.

Petersburg, den 20. November 1875.

488. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 179, Heft 1 und 2.)

Jackson, C. Loring. Ueber einige Methyl- und Benzylselenverbindungen. S. 1.
Pinner, A. Ueber die Produkte der Einwirkung von Chlor und Brom auf den Aldehyd der Aethylreihe. S. 21.