

bräunlichen Fleckes beim Verdampfen seiner Lösung mit Chlorwasser, und Löslichkeit dieses Fleckes in Ammoniak mit rosenrother Farbe — wird auch bei dem Aethyltheobromin beobachtet.

Correspondenzen.

346. G. Wagner aus St. Petersburg, den 2|14. Juli 1876.
Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
6|18. Mai 1876.

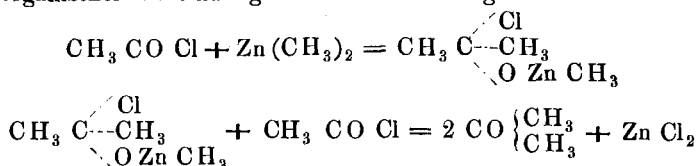
Hr. P. Latschinoff verliest eine Abhandlung von W. E. Walitzky über die chemische Natur und Derivate des Gehirncholesterins. Dem Autor ist es nicht gelungen, das Cholesterinchlorid ($C_{26}H_{43}Cl$) beim Erhitzen mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat, weder in alkoholischen, noch essigsäuren Lösungen, unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, Dauer und Concentration, in das Cholesterinacetat von Berthelot überzuführen. Das Chlorid blieb dabei entweder unverändert, oder verlor Cl und lieferte ein in Aether leicht lösliches Harz. Ebenso verhält es sich gegen Alkalien, schwefligsaures Natron, Kaliumcyanat, CNK , $(CN)_2 Hg$ und $CNAg$. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Chlorids mit Natriumaethylat entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{42}$, welcher in langen, durchsichtigen Nadeln krystallisirt, in Aether und etwas in Alkohol löslich ist und gegen 80° schmilzt. Weingeistiges Ammoniak lieferte mit $C_{26}H_{43}Cl$, statt des erwarteten Amins, ein in Aether lösliches Harz und eine in Nadeln krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung $(C_{26}H_{42})_2 HCl$. Das Chlorid kann weder durch Jodkalium, noch durch Jodaluminium in das correspondirende Jodür übergeführt werden und wird, durch siedendes Anilin nicht sichtbar verändert. Natriumamalgam reducirt es in kochendem Alkohol zu $C_{26}H_{44}$; dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt aus einer Lösung in Alkohol und Aether in schönen, grossen, zugespitzten Pyramiden und schmilzt gegen 90° . Wässrige Jodwasserstoffsäure (1.5), wie auch P mit J, verwandelt Cholesterin in ein durchsichtiges Harz; dasselbe ist gut in Aether löslich, wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt und trocknet zu einem Pulver (Schmp. 68°) ein, welches, wie es die Analysen darthun, den unreinen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{42}$ repräsentirt. Bei der Einwirkung von Na auf eine Lösung des Cholesterins im Petroleum oder auf geschmolzenes Cholesterin entweicht kein Wasserstoff, was den Beobachtungen Lindenmeyer's widerspricht. Diese Eigen-

schaften des Cholesterins und seines Chlorids weisen, nach der Ansicht des Autors, auf eine Analogie desselben mit den entsprechenden Derivaten der Terpene hin. —

Hr. P. Latschinoff theilt mit, es bilde sich bei der Oxydation des Cholesterins mit übermangansaurem Kali als Hauptprodukt die Säure $C_{26}H_{42}O_7$, welche nur mit den Alkalimetallen lösliche Salze giebt. Die übrigen Salze sind in Wasser, Alkohol und Aether nicht, wohl aber in Benzol löslich. Die Salze sind amorph. —

Die H. H. Mendelejeff und N. Kajander haben den Ausdehnungcoefficienten von Gasen verschiedener Dichte bei gewöhnlichem Drucke und nach der früheren Verfabrungsweise (diese Ber. XIII, 1681) bestimmt. Die aus den Daten von Regnault bezüglich des Ausdehnungcoefficienten bei constantem Volum wahrnehmbare Abhängigkeit des Ausdehnungcoefficienten eines Gases von seinem Molekulargewicht wiederholt sich auch hier. Gase von gleichen Molekulargewichten haben denselben Ausdehnungcoefficienten. Mit der Vergrößerung des Molekulargewichts steigert sich zugleich der Ausdehnungcoefficient der Gase H_2 , CO , N_2 , der Luft, CO_2 , N_2O und SO_2 , deren Molekulargewichte zwischen 2 und 64 variiren. Experimente mit HBr und $SiFl_4$ können, wegen beobachteter chemischer Veränderungen, nicht für befriedigende betrachtet werden. —

Hr. D. Pawlow berichtet über die Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Säurechloride. Seine Versuche bestätigen die von A. Saytzeff und mir gegebene Erklärung dieser Reaction. Zur Darstellung tertiärer Alkohole sind 2 Mol. zinkorganischer Verbindung auf je ein Säurechloridmolekül zu nehmen; die Ausbeute an Trimethylcarbinol ist jedoch dieselbe wenn 2 oder 1.5 Moleküle $Zn(CH_3)_2$ auf CH_3COCl einwirken. Durch aufeinanderfolgende Einwirkung zuerst von Zinkmethyl und sodann Zinkaethyl auf Chlorbutyryl wurde $(C_3H_7)(C_2H_5)(CH_3)(COH)$ mit dem Siedep. $135-138^\circ$ dargestellt. Das, aus diesem Alkohol abgeschiedene Heptylen siedet zwischen $90-95^\circ$. Methylaethylisopropylcarbinol, auf analoge Weise erhalten, siedet bei $124-127^\circ$ und liefert ein Heptylen mit dem Siedep. $75-80$. Die unter den Produkten dieser Reaction auftretenden Ketoncondensationsprodukte entstehen durch Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf die Ketone, welche ihrerseits aus 2 Mol. Acidoxylhaloid und 1 Mol. zinkorganischer Verbindung nach den Gleichungen



gebildet werden. Hr. Pawlow hat, indem er $Zn(CH_3)_2$, oder Zn

$(C_2 H_5)_2$ auf Aceton einwirken liess, aus dem Gemische der Condensationsprodukte Mesityloxyd und ebenso aus den Reactionsprodukten des Chlorpropionyls auf $Zn(CH_3)_2$ das Oxyd $C_8 H_{14} O$ (Siedep. $167-168^0$) isolirt. Das von dem Autor hergestellte Aethylisopropylketon siedet bei $117-119^0$ und wird zu Aceton und Propionsäure oxydirt. —

Hr. D. Djakonow schlägt vor bei der Reduction der Säurechloride zu Alkoholen, nach dem Verfahren von A. Saytzeff, das Natriumamalgam durch Na zu ersetzen. Diese Darstellungsweise liefert gegen 20 pCt. normalen Butylalkohol, während mit Na Hg nur 12 pCt. erhalten werden. —

Hr. S Prschibiteck hat aus dem Propylaldehyd mittelst CNH und ClH α Oxybuttersäure ($CH_3 CH_2 CH . OH CO OH$) dargestellt. Diese Entstehungsweise bestätigt die bereits von W. Markownikoff festgestellte Structur dieser Säure.

Hr. V. Hemilian berichtet über Resultate der von ihm in Gemeinschaft mit den HH. D. Mendelejeff und S. Bogusky angestellten Versuche, die Zusammendrückung von Gasen bei geringen Drucken betreffend. Diese Experimente führen zu dem Schlusse, dass, bei einer Druckänderung von 2200 mm. bis 20 mm., für die Luft, CO_2 und SO_2 sowohl positive wie negative, für den Wasserstoff dagegen nur positive Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetze existiren. Es wurden negative Abweichungen, d. h. eine grössere Zusammendrückung, als dem Gesetze von Mariotte entspräche, für die Luft CO_2 und SO_2 unter Drucken über 1 Atm. und positive für die Luft zwischen 20 und 650 mm., für CO_2 zwischen 20 und 180 mm. und für SO_2 von 20 bis 60 mm. beobachtet. —

Hr. G. Lawrinowitsch theilt mit, dass das Pinacolin ($C_8 H_{16} O$) welches aus dem, durch Reduction von Methylaethylketon dargestellten Pinakon $C_8 H_{18} O_2$ erhalten wurde, bei der Oxydation in Dimethyl-essigsäure (CH_3) ($C_2 H_5$) $CO OH$ und Essigsäure zerfällt. —

Hr. N. Menschutkin verliert eine Abhandlung von J. Ponomareff über einige Derivate Persulfocyan, welche bereits mehrfach in den Pariser Correspondenzen (diese Berichte VII. und VIII.) erwähnt wurden.

Hr. A. Butlerow berichtet für Hrn. W. Markownikoff über Bestimmung von Thein im Thee. Da die bis jetzt benutzten Verfahrungsweisen ungenügende Resultate liefern, theils weil sie die Eigenschaften der Verbindungen, in denen das Thein im Theeblatt enthalten ist, unbeachtet lassen, theils weil sie unbequem sind, schlägt der Autor folgende Methode vor: 15 Gr. gepulverten Thees werden mit 500 Cbcm. Wasser übergossen und sodann, unter Zugabe von 15 Gr. gebrannter Magnesia, zu je 5 Gr. auf einmal gekocht. Als-

dann wird die Flüssigkeit abfiltrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und das Filtrat unter Hinzusetzen von wenig Magnesia und Sand, bis zum Trocknen eingedampft. Das Thein wird aus dem Rückstande durch heisses Benzol (in einem besonderen Apparate) extrahirt, letzteres aus einem Wasserbade abdestillirt und, nachdem jede Spur desselben durch saches Einblasen (mittelst eines Blasebalgs) von Luft in den Kolben entfernt ist, das Thein gewogen. Nach der Meinung des Verfassers wird die nicht ganz vollkommene Genauigkeit dieses Verfahrens durch das mögliche Verflüchtigen einer geringen Quantität des Theins mit den Benzoldämpfen bedingt. Aus seinen Experimenten geht hervor, dass die Quantität unorganischer Bestandtheile, welche als Asche zurückbleiben, mit zunehmenden Werthe des Theins abnimmt (6.09 pCt. bis 5.66 pCt.). Da aber die höheren Sorten des Thees aus jüngeren Blättern, als die niedrigen bereitet werden, so ist folglich in dem jungen Blatte verhältnissmäßig mehr Thein, als in dem alten enthalten. Hr. Markownikoff ist übrigens der Ansicht, dass der Werth des Thees nicht durch die Quantität des Theins, sondern durch Gerbsäure, aetherisches Oel und andere Bestandtheile bedingt wird. —

Hr. A. Butlerow verliert für Hrn. W. Markownikoff eine vorläufige Notiz über normale Pyroweinsäure (diese Ber. IX, 787). —

Hr. K. Lissenko bespricht die Bildung des Jodphosphoniums bei der Zersetzung von Jodphosphor durch Wasser. Der Verfasser ist der Meinung, Jodphosphonium bilde sich durch Einwirkung von JH auf unterphosphorige Säure, welche ihrerseits bei der Reaction des Wassers auf Jodphosphor entsteht und unterstützt diese Ansicht durch folgende Versuche. Durch Sättigen geschmolzener unterphosphoriger Säure, unter Abkühlen mit JH bis die Absorption aufhört, erhält man ein Produkt, welches beim Erwärmen im Kohlensäurestrom das von selbst nicht entzündliche PH_3 , PH_4J und HJ abscheidet, während Phosphorsäure zurückbleibt. Löst man 1 Theil P und 2 Theile J (dieses Verhältniss entspricht annähernd der Formel P_4J_2) in Schwefelwasserstoff und destillirt die Flüssigkeit ab, so bleibt eine rothe Masse zurück, welche keine bestimmte chemische Verbindung, sondern ein Gemisch mehrerer Substanzen vorstellt. Uebergiesst man sie mit viel Wasser, so wird an der Flüssigkeit der Geruch nach Phosphorwasserstoff wahrgenommen und es tritt in ihr anfangs nur unterphosphorige Säure (reducirt CuSO_4), später aber, nach langem Stehen auch Phosphorsäure auf. Was endlich den orangerothern Rückstand, welcher bei der Einwirkung von Wasser auf Jodphosphor erhalten wird, anbetrifft, so nähert er sich in seinen Eigenschaften dem gelben, starren Wasserstoffphosphor, denn 1) er entwickelt beim Erwärmen im Kohlensäurestrom, sogar bei 70° , ein Gas, welches Ag

aus angesäuerten Ag NO_3 reducirt, 2) löst sich, beinahe ohne Rückstand beim Erwärmen in KHO und 3) entzündet sich mit rauchender Salpetersäure. —

347. R. Gnehm, aus Zürich, am 8. August 1876.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 19. Juni bis 17. Juli.

Hr. E. Schulze theilte aus einer Untersuchung über die Keimung der Lupinensamen, welche er in Verbindung mit Hrn. W. Umlanft und Hrn. A. Urich ausgeführt hat und bei welcher die während der Keimung in den Samen vorgehenden Stoffmetamorphosen vermittelt der quantitativen Analyse möglichst weit verfolgt wurden, Einiges über die Zersetzung der in den Samen enthaltenen Eiweissstoffe mit. Von den 45 pCt. Eiweiss (Conglutin und Albumin), welche in den ungekeimten Samen sich fanden, waren nach 15 tägiger Keimung bei Lichtabschluss nur noch 8 pCt. übrig; 37 pCt. waren also zersetzt worden. Unter den stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukten war Asparagin das hauptsächlichste; mehr als 60 pCt. vom Stickstoff der zersetzten Eiweissstoffe gingen in das gebildete Asparagin über und der Gehalt der Keimpflanzen-Trockensubstanz an diesem Stoff stieg schliesslich bis auf 25 pCt. Neben Asparagin bildeten sich in geringerer Menge noch andere Amide, deren Isolirung aber bis jetzt nicht gelang. Ammoniak entstand während der Keimung nur in ganz geringer Menge. Der Schwefel der zersetzten Eiweisssubstanzen schien in Schwefelsäure überzugehen. Denn der Gehalt der Keimlinge an Sulfaten vermehrte sich mit dem Fortschreiten der Keimung in sehr bedeutendem Masse und die Menge der gebildeten Schwefelsäure entsprach annähernd derjenigen Quantität, welche aus dem Schwefel des zersetzten Eiweisses entstehen konnte. Eine Abspaltung stickstofffreier Substanzen aus den zersetzten Eiweissstoffen konnte nicht nachgewiesen werden.

Ed. Schaer wies unter kurzer Erläuterung eine bei Aufbewahrung im diffusen Tageslichte allmählig stark fluorescirend gewordene Flüssigkeit vor. Dieselbe stellt eine ziemlich concentrirte Lösung von Chinidinsulfat (nach Pasteur) oder Conchininsulfat (nach Hesse) in Chloroform dar, welche vor einiger Zeit behufs Controlle der Löslichkeitsverhältnisse einiger Chinaalkaloide bereitet worden war und darauf hin während einiger Monate sich selbst überlassen blieb. Die Fluorescenz der Lösung ist grün und von sehr ähnlicher Färbung und Intensität, wie diejenige gewisser Uransalzlösungen zudem steht die, möglicherweise durch gewisse minimale Beimengungen des anscheinend reinen Chloroforms eingeleitete Bildung einer stark