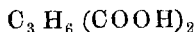


**350. W. Dittmar: Notiz zu der von Reboul veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> über die normale Pyroweinsäure.**

(Eingegangen am 15. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Im Hinweis auf die unten citirte Abhandlung des Hrn. Reboul möchte ich mir erlauben, daran zu erinnern, dass ich bereits vor mehreren Jahren<sup>2)</sup> (durch Reduction der Glutansäure mittelst Jodwasserstoff) eine mit der eigentlich sogenannten nur isomere und doch, gleich dieser, beim Erhitzen nicht in Kohlensäure und Buttersäure zerfallende Pyroweinsäure erhalten und darauf hingewiesen habe, dass damit die zwei der Theorie nach existenzfähigen Säuren



welchen diese negative Eigenschaft zukommt, entdeckt seien. Welche von den beiden Säuren Methylbernsteinsäure und welche Orthopropylendicarbonensäure sei, erklärte ich für eine offene Frage. Hr. Reboul scheint es von vornherein für feststehend gehalten zu haben, dass die von Simpson aus gewöhnlichem Propylenbromid erhaltene Säure mit der eigentlichen Pyroweinsäure identisch sei. Mir schien dies zur Zeit, als ich meine Abhandlung schrieb, nicht mit der nöthigen Sicherheit nachgewiesen zu sein; sonst hätte ich natürlich meine Säure ohne Bedenken als die Orthosäure angesprochen.

Wahrscheinlich wird sich Hrn. Reboul's Säure bei genauerer Untersuchung als mit meiner Desoxyglutansäure identisch herausstellen. Wenn nicht, so läge hier zum ersten Male ein Isomerienfall vor, von dem die Verkettungstheorie keine Rechenschaft geben könnte.

Selbstverständlich bleibt Reboul das Verdienst, zuerst durch Versuche herausgefunden zu haben, welche von den verschiedenen Pyroweinsäuren die Orthosäure ist.

Glasgow, Ende Juli 1876.

Anderson's Universität.

**351. J. H. van't Hoff: Beiträge zur Kenntniss des Styrax.**

(Eingegangen am 18. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. Salkowski.)

Da Berthelot meine früheren Angaben über Styrol (diese Berichte IX. 2) angezweifelt hatte, habe ich zur nochmaligen Bestätigung der damals erhaltenen Resultate folgende Versuche angestellt.

Inaktivität von Metastyrol. Dieses Produkt wurde zur Reinigung nach Lösung in Schwefelkohlenstoff durch Aetheralkohol ausgefällt. So erhalten gaben 8 Gr., gelöst in 30 Gr. Schwefelkohlenstoff, keine Drehung auf eine Länge von 220 Mm.

<sup>1)</sup> Compt. rend. für 1876; 22. Mai und 26. Juni.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. (2) 5, 338. — Jahresb. 1872. 519.

Inactivität des Dibromstyrols. Ebenfalls gereinigt durch wiederholte Krystallisation aus Aetheralkohol gab dieser Körper ( $6\frac{1}{2}$  Gr. in 17 Gr. Aether) auf 220 Mm. keine Drehung.

Da Berthelot (Comptes rendus LXXXII. 441) bei Darstellung von Styrol aus verschiedenen Styrax-Mustern eine Substanz erhielt, deren Drehung abwechselte:  $-3^{\circ}$ ,  $-3^{\circ}.1$  und  $-3^{\circ}.4$ , und dies der Bildung von inactivem Styrol bei der Destillation zuschrieb, habe ich absichtlich sogenanntes actives Cinnamol während vier Stunden zwischen  $148^{\circ}$  und  $188^{\circ}$  in alkoholischer Lösung erhitzt; es hatte sich Metastyrol gebildet und die abfiltrirte Flüssigkeit wurde vermittelst Alkohol auf das ursprüngliche Volum gebracht. Die Drehung vor der Probe ( $-1^{\circ}.06$ ) hatte sich absolut nicht geändert ( $-1^{\circ}.08$ ).

Folgendes lässt sich aus diesen Thatsachen schliessen:

1) Sie stimmen vollkommen mit meinen früheren Angaben; wenn ich die da gefundenen Zahlen benutze und mit der nunmehr nachgewiesenen Inactivität von Metastyrol die Drehung des Styrols nach wiederholter Destillation berechne, finde ich:

$$-8^{\circ}.843 (1) - 8^{\circ}.881 (2) - 8^{\circ}.891$$

also auch damals fand ich, dass Hitze die Activität nicht beeinträchtigt.

2) Bei Erhitzung der alkoholischen Lösung (siehe oben) hatte sich Metastyrol abgeschieden; war dieser Körper aus activem Styrol gebildet worden, so hätte sich jedenfalls die Drehung gemindert.

3) Die Zahlen von Hrn. Berthelot sprechen zu Gunsten einer Beimischung in wechselnder Menge.

4) Die Trennung des durch Destillation äusserst schwierig rein zu erhaltenen Styrols in seine beiden Theile und die Erhaltung des eigentlich reinen inactiven Körpers ist nunmehr eine einfache Operation, wobei die berichteten Temperaturen keine Vernichtung der Activität herbeiführen.

Dieser Bestätigung meiner früheren Beobachtungen kann ich noch Folgendes hinzufügen:

Als von Miller (diese Berichte IX. 274) in den Styrax-Rückständen einen Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  auffand, lag mir der Gedanke nahe, dass vielleicht der von mir im Styrol aufgefundenene Körper mit jenem identisch war, und durch theilweise Verseifung seines Zimmtsäureäthers bei der Destillation mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt sei. In diesem Fall konnte der Styrax-Rückstand noch einen activen Aether enthalten, und in dieser Absicht wurde der rohe Styrax untersucht; wirklich fand ich denselben rechtsdrehend  $\alpha = 0^{\circ}.70$ ; nach Versuchen mit alkoholischem Kali fand ich das gebildete Oel  $\alpha = +4^{\circ}.89$ ; hierin hatte sich also der active Körper beträchtlich angehäuft. Bekanntlich sind bis jetzt im so erhaltenen Gemischen Zimmtalkohol, Benzylalkohol, Phenylpropylalkohol und neuerding

Miller's Körper aufgefunden. Da die ersten drei wohl inactiv sein werden, handelt es sich darum, die weitere Vergleichung mit Miller's Körper zu verfolgen.

Utrecht, Thierarznei-Schule.

**352. D. Mendelejeff und V. Hemilian: Ueber die Zusammendrückbarkeit der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre.**

(Eingegangen am 18. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski).

Der Mangel an experimentellen Daten über diesen Gegenstand hatte den einen von uns bewogen in den Jahren 1872 und 1873 successive drei Apparate zur Bestimmung der Zusammendrückbarkeit der Luft zu construiren. Diese vorläufigen Versuche erwiesen hierbei, dass die Zusammendrückbarkeit der Luft bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre eine positive sei, d. h.  $\frac{d(pv)}{dp} > 0$ , wenn  $p$  den Druck und  $v$  das Volum bezeichnet. Es wächst also  $pv$  zugleich mit  $p$  und bleibt nicht constant ( $\frac{d(pv)}{dp} = 0$ ), wie das Boyle-Mariotte'sche Gesetz es erfordern würde. Die Abweichungen von dem genannten Gesetze sind also für Luft unterhalb einer Atmosphäre nicht negativ ( $\frac{d(pv)}{dp} < 0$ ), also nicht wie sie von Regnault für Luft bei Drucken zwischen 1 und 30 Atmosphären gefunden wurden.

Dieses unerwartete Resultat, welches für die Theorie von Interesse sein konnte, bedurfte jedoch einer Bestätigung. Zu diesem Zwecke haben Mendelejeff und Kirpitscheff im Jahre 1874 einen vierten Apparat construirt und im Jahre 1875 haben wir die Untersuchungsmethoden noch in vielen Einzelheiten vervollkommenet. Durch Arbeiten mit verschiedenen Apparaten suchte man nicht nur eine grössere Präcision in den Beobachtungen zu erreichen, sondern auch aus den Resultaten den Einfluss der Eigenthümlichkeiten der Apparate möglichst zu eliminiren.

Die Anwendung von einer Reihe von Apparaten hat jedoch das Resultat nicht wesentlich geändert: die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze für Luft bei Drucken unterhalb 600 Millimeter sind stets positiv gefunden worden. Da aber die Grösse dieser Abweichungen klein ist, so muss bei ihrer Bestimmung die Sorgfältigkeit der Beobachtungen eine möglichst grosse sein. Um Letzteres zu erreichen, wurde bei der Construction der Apparate besonders auf folgende Punkte geachtet.

1) Das Volum des Gases muss möglichst gross genommen und jedes Mal durch direkte Wägung des aus dem Gefässe abgeflossenen