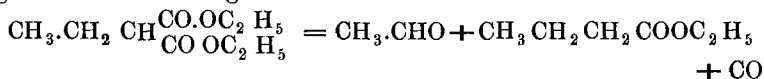


379. G. Wagner, aus St. Petersburg am $\frac{20. \text{Sept.}}{2. \text{Octob.}}$ 1876.

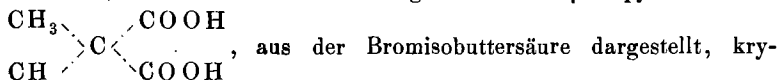
Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
16/28. September 1876.

Hr. A. Butlerow verliest folgende Mittheilungen:

1) Für Hrn. W. Marwornikoff „über isomere Pyroweinsäuren.“
Wie aus einigen bereits publicirten, vorläufigen Mittheilungen bekannt ist, hat der Autor 3 isomere Pyroweinsäuren, welche mit den schon längst bekannten $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$ die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren dieser Formel erschöpfen, dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Darstellungsweisen und Eigenschaften dieser Säuren finden wir in vorliegender Abhandlung. α Isopyroweinsäure $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{cases}$ (bereits von Wislicenus beschrieben) wurde aus dem Brombuttersäure-Aethylester hergestellt. Sie krystallisirt aus wässerigen Lösungen in vierseitigen rhombischen Prismen, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei $111^{\circ},5$ und zersetzt sich gegen 160° in CO^2 und Buttersäure. Dieser Zersetzungsvorgang berechtigte die Spaltung des α Isopyroweinsäure-Aethylesters in isocaprinsaures Aethyl und CO_2 zu erwarten. Der Versuch hat zwar diese Vermuthung nicht gerechtfertigt, dafür aber nicht minder interessante Resultate geliefert. Es hat sich nämlich erwiesen, dass die Zersetzung, wenigstens zum Theil gemäss der Gleichung:



verläuft, denn es gelang das Auftreten von Acetaldehyd, buttersaurem Aethyl, Buttersäure, CO_2 und H_2O unter den Zersetzungsprodukten zu constatiren. Die α Isopyroweinsäure ist so unbeständig, dass sogar beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung, besonders in Gegenwart von ClH , eine theilweise Zersetzung stattfindet. β Isopyroweinsäure



stallisirt in durchsichtigen, vierseitigen Prismen, ist leicht, jedoch schwerer, als die übrigen Isomeren, in Wasser löslich, sublimirt gegen 120° in weissen Nadeln und beginnt bei 170° , unter Zersetzung in CO_2 und Isobuttersäure, zu schmelzen. Oxydirende Substanzen greifen dieselbe nur wenig an, so dass sie, ohne zersetzt zu werden, mit schwacher NO_3H gekocht, oder gar zur Trockne eingedampft werden kann. Ein Gemisch von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit Schwefelsäure übt auf sie beinahe keine Einwirkung aus; selbst wenn man das Oxydationsge-

misch durch Digeriren sehr concentrirt hat, wird nur äusserst wenig CO_2 entwickelt und geht etwas Isobuttersäure über.

Normale Pyroweinsäure $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wurde aus dem Trimethylenbromür erhalten. Sie krystallisirt in grossen, durchsichtigen, flachen Prismen, die bei $97^{\circ},5$ schmelzen. Bei der Destillation ging sie grössten Theils bei 215° über und lieferte dabei ein weisses krystallinisches Destillat, welches bei 82° schmolz. Ein angestelltes vergleichendes Studium dieser Säure mit den von Dittmar durch Reduction der Glutansäure hergestellten hat gezeigt, dass dieselben, was ihre und ihrer Salze Eigenschaften anbetrifft, vollkommen identisch sind. Eine jetzt nicht erklärbare Verschiedenheit weisen die Säuren in den Siedepunkten auf, während nämlich die synthetische bei 215° siedet, geht die Säure von Dittmar bei 302° über. Auffallend ist auch der Umstand, dass nach jedesmaliger Destillation der Dittmar'schen Säure eine Erniedrigung des Siedepunkts und des Schmelzpunkts beobachtet und in dem Destillate Feuchtigkeit wahrgenommen wird. Löst man aber die überdestillirte Säure in Wasser auf und lässt sie auskrystallisiren, so zeigt dieselbe ihren ursprünglichen Schmelzpunkt. Weist nicht dieser Umstand vielleicht auf die Bildung eines Anhydrids hin? Bei dieser Gelegenheit macht Hr. Markownikoff auf die Existenz einiger Thatsachen aufmerksam, aus welchen hervorgeht, dass nur in den Fällen leichter Austritt von Wasser oder Haloidwasserstoff, aus den Moleculen stattfindet, wo die Anhydrogruppe aus unmittelbar benachbarten Kohlenatomen entstehen kann. Zum Schluss will ich endlich noch der ausgesprochenen Ansicht des Autors, bezüglich der Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Structur gedenken. Er ist nämlich der Meinung, dass die Schmelztemperatur eines Isomeren in dem Masse erhöht wird, als die Structur desselben von der normalen abweicht.

2) Für Hrn. W. Markownikoff „über normale Oxyppyroweinsäure und die Isomerien unter den Pyrocitronensäuren.“ Die normale Oxyppyroweinsäure (Glutansäure) ist äusserst leicht in Wasser löslich, schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten, schmilzt bei $72-73^{\circ}$ und erstarrt nach dem Erkalten, selbst nach Monaten nicht wieder. Die Säure scheint, wenigstens mit einigen Metallen, zwei Reihen neutraler Salze, von denen die eine leicht, die andere schwer löslich ist, zu bilden. So verhält sich z. B. das Zink- und Magniumsalz. Beim Erhitzen einer schwachen wässerigen Lösung der Glutansäure mit einigen Tropfen concentrirter $\text{SO}_4 \text{H}_2$ bis 180° geht sie nicht in die correspondirende ungesättigte Säure über, sondern bleibt unverändert. Für sich erhitzt, wird sie gleichfalls nur wenig zersetzt. Möglicher Weise geht sie dabei in das Anhydrid über. Am Ende dieser Abhandlung stellt Hr. Markownikoff einige Betrachtungen über die Isomerie unter den Pyrocitronensäuren, welche ihn zu dem

Schlusse führen, die Mesaconsäure sei ein Polymeres der Citraconsäure und die Citramal- identisch mit der Mesamalsäure, an. —

3) für Hrn. W. Markownikoff „über das Vorfinden von Aceton im Harn der Diabetiker.“ Dem schon früher über diesen Gegenstand Ausgesagten fügt der Autor Resultate von neuen Untersuchungen des Harns eines andern Kranken bei. Diesmal wurden Aceton und Alkohol verhältnissmässig in bei weitem grösserer Menge aufgefunden. Der Autor bestreitet die Ansicht von Ruprecht, welcher behauptet, dass Aceton und Alkohol nicht fertig im Harn vorhanden sind, sondern erst bei der Destillation der in dem Harn enthaltenen Aethyldiacetsäure entstehen. Wäre nämlich diese Voraussetzung richtig, so müssten Aceton und Alkohol in aequivalenten Mengen erhalten werden, was aber nicht der Fall ist. Alsdann ist es bekannt, dass die Aethyldiacetsäure beim Erwärmen einer alkalischen Lösung zersetzt wird. Hr. Markownikoff hat aber stets nur angesäuerten Harn rectificirt. Nach der Meinung desselben verdankt Aceton sein Entstehen in dem Organismus des Kranken einer durch besondere Fermente hervorgerufenen Gährung.

4) für Hrn. Linderose „über einige Bestandtheile von *Adonis Vernalis*.“ In den Blättern dieser Pflanze ist nach den Untersuchungen des Autors Aconitsäure enthalten.

5) für Frl. J. Lermontoff „über die Darstellung des normalen Propylenbromürs.“ Frl. Lermontoff hat sich überzeugt, dass die von Reboul und Koeser vorgeschlagenen Darstellungsweisen von Trimethylenbromid bei weitem nicht so ergiebig sind, als die genannten Chemiker angeben. Als die beste hat sich folgende Darstellungsmethode ergeben. Man sättigt Bromallyl bei -10° bis -15° mit trockenem Br_2 H und erwärmt alsdann das Gemisch 24 Stunden lang in zugeschmolzenen Gefässen bei $165-170^{\circ}$. Wiederholt man diese Operation, so erhält man beinahe absolut reines Trimethylenbromür.

Hr. M. Lwow theilt mit, dass Hrn. O. Miller Isodibromanthracen $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Br}_2$ bei der Reduction von Dibromanthrachinon, welches aus Tetrabromanthracen erhalten wurde, hergestellt hat. Die Verbindung krystallisirt in kleinen, parallelogrammartigen Blättchen, ist schwer in Alkohol, leichter in heissem Benzol löslich und schmilzt bei 190° . Durch Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und NO_3H liefert es das ursprüngliche Dibromanthrachinon.

Hr. Sabanejeff giebt, wie Hr. M. Lwow berichtet, eine Darstellungsweise des Acetylenbibromürs, welche auf der Einwirkung von Zn auf das Tetrabromacetylen bei Gegenwart von Alkohol (ohne Alkohol findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction statt), beruht. Die Einwirkung verläuft sehr energisch, weshalb Abkühlung nothwendig ist. Die Ausbeute beträgt 68 pCt. der theoretischen Menge. Das Bibromür ist ein ziemlich bewegliches, grösstentheils zwi-

schen 106—109 übergehendes Liquidum von einem charakteristischen, an Chloroform erinnernden Geruch. Alkoholische Kalilauge wirkt auf dasselbe unter Abscheidung des selbstentzündlichen Bromacetylen zersetzend ein. Derselbe Chemiker hat durch Einwirkung von BrH auf Aconitsäure die Verbindung $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{O}_6 \text{HBr}$ erhalten und ist jetzt mit der Untersuchung der Säure, welche er aus dieser Substanz mittelst $\text{Ag}_2 \text{O}$ hergestellt hat, beschäftigt.

Hr. Beilstein theilt mit, Hr. Wileschinsky habe krystallinisches Betulin durch wiederholtes Behandeln des rohen (aus der Birkenrinde durch Alkohol extrahirten) mit Chloroform und durch Krystallisation desselben aus Alkohol erhalten. Es schmilzt bei 247° und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{20} \text{H}_{34} \text{O}$. Eine andere Reindarstellung beruht auf der Behandlung der rohen alkoholischen Lösung mit weingeistigem Kali, wodurch die nichtkrystallinischen Harze verseift werden, während das Betulin unangegriffen bleibt. Bei der trocknen Destillation des Betulins wird eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen $\text{C}_{10} \text{H}_{16}$ erhalten. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hr. Beilstein berichtet über die von Hrn. Tawildarow unternommene Untersuchung des Butyrons. Bei der Destillation des buttersauren Kalks (Siedepunkt der Buttersäure $163\text{—}165^\circ$) wurde beinahe ausschliesslich Butyron ($143\text{—}145^\circ$) und nur sehr wenig niedriger (von 85° an) und höher siedende Produkte erhalten. Unter dem Einflusse von P Cl_3 liefert das Butyron $\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{Cl}_2$ (Siedepunkt 181°) und $\text{C}_7 \text{H}_{13} \text{Cl}$ (Siedepunkt 141°), während $\text{P}_2 \text{O}_5$ es in eine Flüssigkeit von nichtconstantem Siedepunkt verwandelt. Die zwischen $200\text{—}250^\circ$ aufgefangene Portion hat die Zusammensetzung $\text{C}_7 \text{H}_{12}$ und besteht wahrscheinlich aus Polymeren. Die Condensationsexperimente mit Butyron werden fortgesetzt.

Hr. S. Bogusky theilt über die Geschwindigkeit chemischer Reactionen mit. Eine ganze Reihe von Experimenten, welche mit kararischem Marmor und verschieden concentrirter Salzsäure vollführt wurden, führt zu dem Schlusse, dass die Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung proportional der Concentration der Säure ist.

Hr. W. Alexejeff hat gefunden, dass die Löslichkeit von Amylalkohol, Butylalkohol und Essigäther in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Der Grund dieser Erscheinung beruht, nach der Ansicht des Autors, auf der Eigenschaft dieser Flüssigkeiten unbeständige Hydrate zu bilden. Phenol, dessen Hydrate beständig sind, wird mit zunehmender Temperatur in grösseren Quantitäten vom Wasser aufgenommen. Die Löslichkeit des Wassers in Amylalkohol, Aether, Butylalkohol und Essigäther nimmt dagegen mit steigender Temperatur zu. Dies weist, nach der Meinung des Hrn. Alexejeff darauf hin, dass die Lösungen von Wasser in besagten Substanzen

entweder keine Hydrate enthalten, oder dass letztere unter diesen Bedingungen beständig sind.

Hr. N. Menschutkin verliest für Hrn. C. O. Cech eine Mittheilung „über das Trichloralcyanid“ (diese Berichte IX, 1020) und für HH. C. O. Cech und P. Schwebel eine Abhandlung „über die Darstellung der Dichloressigsäure aus Chloralhydrat.“

380. A. Henninger, aus Paris, 10. October 1876.

Akademie, Sitzung vom 24. Juli.

Hr. A. Wurtz beschreibt das krystallisirte Polymerisationsprodukt des Aldols unter dem Namen Paraldol; ich habe diesen Körper schon früher (diese Berichte VII, 736) besprochen und will hier nur hinzufügen, dass seine Krystalle dem triklinischen Systeme angehören;

$\infty P' : \infty P = 99^{\circ} 45'$; $OP : \infty P' = 88^{\circ} 25'$; $OP : \infty P = 100^{\circ} 50'$.
Sie fangen gegen 80° an zu erweichen und sind bei 90° vollkommen geschmolzen.

Hr. A. Gautier legt der Akademie seine Arbeit über die Dissociation der Bicarbonate des Natriums und Kaliums vor.

Akademie, Sitzung vom 31. Juli.

Hr. H. Debray kommt auf die Dissociationsfrage des Calomels zurück und erkennt, dass die früher von ihm beobachtete Thatsache wonach ein Goldblatt sich im Calomeldampfe nicht amalgamirt, nicht gegen die Dissociation des Calomels nach der Gleichung



spricht. In der That nimmt bei 440° ein Goldblatt im Quecksilberdampfe keine Spur Quecksilber auf; umso mehr kann keine Amalgamation des Goldes im Calomeldampf eintreten, wo der Quecksilberdampf, im Falle das Metall sich im freien Zustande darin befindet, nur unter dem Drucke einer halben Atmosphäre steht.

Der Versuch von Erlenmeyer ist dagegen ebenfalls nicht zu Gunsten der Dissociation des Calomels beweisend. Bei 440° greift nämlich das Calomel stark das Glas an unter Bildung von Alkalichloriden und freiem Quecksilber.

Hr. Debray hat daher den Versuch Erlenmeyer's abgeändert und Glasgefäße vollkommen ausgeschlossen. Er verflüchtigte Calomel bei 440° in einem Platingefäße und tauchte in den Dampf ein U-förmiges Rohr von vergoldetem Silber, welches durch einen Wasserstrom kalt gehalten wurde. Nach einigen Augenblicken fand sich auf dem Rohre ein gräulicher Absatz aus Calomel und sehr fein vertheiltem Quecksilber bestehend.