

kung auf letzteres ausübt. Ich habe hierüber bereits einige vorläufige Andeutungen in der oben erwähnten Mittheilung, sowie in der ausführlichen Abhandlung gemacht und bin augenblicklich noch mit der genaueren Untersuchung des Verhaltens des Ultramarins gegen die Lösung des Zinkvitriols und anderer Metallsalze beschäftigt. Ich werde nicht verfehlen, nach Beendigung der bei der eigenartigen Natur des Ultramarins immerhin etwas langwierigen Versuche, über die erhaltenen Resultate Bericht zu erstatten.

Correspondenzen.

431. F. Wreden: Die V. Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte in Warschau $\frac{31. \text{ Aug.}}{12. \text{ Sept.}}$ $\frac{9. \text{ Sept.}}{21.}$ 1876.

Die diesjährige Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte hatte ihren Sitz in Warschau. Sie zeichnete sich durch eine grosse Anzahl sowohl von Mitgliedern als auch von interessanten in den zehn Sectionen gehaltenen wissenschaftlichen Vorträgen aus. Ich erlaube mir über die Mittheilungen in der chemischen Section zu berichten.

Hr. Czechowicz sprach über den Einfluss, welchen die Natur der elektrischen Stromquelle auf das Aussehen von Gasspectren ausübt. Aus beigebrachten Zeichnungen war zu ersehen, dass in den Spectren Cl, CO, SiF₄ nicht nur die Anzahl, sondern auch die relative Stellung und das Aussehen der Spectrallinien variiren, je nachdem ein Inductionsapparat nach Rumkorff oder eine Holz'sche Electricirmaschine in Anwendung kommt.

Hr. Bogdanoff (mitgetheilt von Hrn. P. Alexejeff) hat bei Einwirkung von SbCl₃ auf Azobenzol eine fast schwarze, amorphe Substanz von muschligem Bruch und Metallglanz erhalten, welche sich in heissem Wasser, leichter in Weingeist mit dunkelkirschrother Farbe löst, aber bis zur Zeit in krystallinischem Zustande nicht erhalten werden konnte. Es dürfte in derselben ein aus mehreren Molekülen gebildetes Analogon von Ros- oder Violanilin vorliegen. Das erwartete Azophenylen wurde bei der Reaction nicht erhalten.

Hr. P. Alexejeff zeigt der Section schön krystallisirtes Azotoluol von Barziloffski vor. (S. d. B. VIII, 695.)

Hr. N. Bunge hat bei der Electrolyse von Ameisensäure in wässriger Lösung am $-$ Pol Wasserstoff, am $+$ Pol CO₂ mit oder ohne Beimengung von Sauerstoff, jedenfalls aber ohne Wasserstoff er-

halten. Die Volume der Gase verhalten sich wie 2 : 2 : 1. Hr. Bunge nimmt daher an, dass die am + Pol frei werdende Gruppe CHO_2 sofort mit H_2O sich zu CH_2O_2 und freien Sauerstoff umsetzt, welcher den Electrolyten zu CO_2 und H_2O oxydirt, dass ein directer Zerfall der Gruppe CHO_2 in CO_2 und H_2 nicht stattfindet. Eine weitere Bestätigung ersterer Ansicht sieht Hr. Bunge in dem Umstande, dass CO_2 um so reichlicher auftritt, je mehr die Versuchsbedingungen Oxydationserscheinungen begünstigen; so bei Verminderung der Stromstärke, bei Vergrößerung der Electrodenfläche, bei wachsender Dichte des Electrolyten. Die angeführten Experimente bestätigen Hr. Bunge's Ansichten, welche er gelegentlich der Electrolyse von Oxalsäure schon entwickelt hat. (S. d. B. IX, 76.)

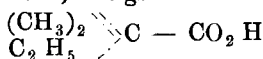
Hr. Boguski sprach über die beim Verlauf chemischer Reactionen wechselnde Zeitdauer. Dreiundfünfzig mit Marmor von Carrara und Salzsäure ausgeführte Experimente führen zu dem Schlusse, dass die in der Zeiteinheit entwickelten Kohlensäuremengen in directem Verhältniss zur Concentration¹⁾ der Salzsäure stehen. Die beobachtete Regelmässigkeit findet in folgenden Formeln ihren Ausdruck:

$$d(\text{CO}_2) = ky dt$$

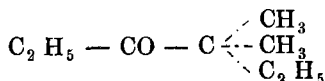
$$(\text{CO}_2) = \frac{44}{73} y_0 \left(1 - e^{-\frac{73}{44} kt} \right)$$

CO_2 bezeichnet die in der Zeit t entwickelte Kohlensäuremenge bei einer anfänglichen Concentration $= y_0$. k ist der Coefficient der Proportionalität (0,024—0,003 nach Bunge's Experimenten).

Hr. Lavrinovitsch (mitgetheilt von Hr. Buttleroff) hat bei der Oxydation des aus Methylaethylketon dargestellten Pinacolins $\text{C}_8 \text{H}_{16} \text{O}$ (s. d. B. IX, 1312) Essigsäure und Dimethylaethyllessigsäure



erhalten. Folglich ist das erwähnte Pinacolin als Aethylamylketon



zu betrachten und unterliegt bei der Darstellung desselben aus Methylaethylketon eine von den Methylgruppen einer Umlagerung.

Hr. A. Wischnegradski hat gefunden, dass das Amyljodid aus käuflichem Amylen (Sdp. 25⁰) nur zum Theil durch Bleioxyd in der Kälte in einen tertiären Alkohol übergeführt wird; der unangegriffene Theil reagirt erst bei Siedhitze, wobei auch ein tertiärer Alkohol ge-

¹⁾ Die Concentration (y) oder die in der Volumeinheit der Lösung gelöste Gewichtsmenge wird berechnet nach der Formel:

$$y = D \frac{p}{100},$$

wo D die Dichte, p den Procentgehalt bezeichnen.

bildet wird. Auf Grund dieser Beobachtungen hält Hr. Wischnegradski das bei 25° siedende käufliche Amylen für ein Gemenge zweier isomerer Körper.

Zu demselben Schlusse ist Hr. F. Flavitzky auf Grund folgender Thatsachen gelangt. Bei Darstellung von Amylglycol aus käuflichem Amylen durch Verseifung des aus Amylenbromid und $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ erhaltenen Essigsäureäthers ist Hr. Flavitzky zu zwei Produkten, welche bei $175\text{--}180^{\circ}$ und $185\text{--}190^{\circ}$ siedend, gelangt; dagegen erhält man aus reinem Trimethylaethylen nur das bei 177° siedende Glycol von Wurtz. Hr. Flavitzky hält die zweite im käuflichen Amylen vorkommende Modification für symmetrisches Methylaethylen.

Derselbe Forscher hat nach ButtleroFF's Verfahren (s. d. B. VIII, 1683) durch Mischen von Amylen (Sdp. 25°) mit HNO_3 (2 Th. käuflicher Säure und 3 Th. Wasser) bei Zimmertemperatur Amylenhydrat erhalten.

Hr. Flavitzky hat sich überzeugt, dass wenn Amylen vom Siedepunkt 25° (nach Hrn. Flavitzky Isopropylaethylen) unter beständigem Abkühlen mit HJ gesättigt und das Produkt undestillirt (um jeglicher Veränderung, welche möglicher Weise bei erhöhter Temperatur stattfinden könnte, vorzubeugen) mit alkoholischem Aetzkali digerirt wird, man stets die bei 36° siedende Modification (Trimethylaethylen nach Hrn. Flavitzky) erhält. Der Uebergang der ersteren Modification in das bei 36° siedende Amylen findet folglich bei der Abspaltung von HJ statt.

Hr. A. Saytzeff berichtet über eine Reihe von Arbeiten, welche im Universitätslaboratorium zu Kasan ausgeführt worden sind.

1. Hr. M. Saytzeff hat das Diallylcarbinol weiter untersucht (s. d. B. VIII, 1682). Der Alkohol bildet sich, wie schon angeführt, beim Uebergiessen (unter starker Kühlung) von Zink mit einem Gemisch von 2 Mol. $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ und 2 Mol. CHOOC_2H_5 und darauf folgendem Zusatz von Wasser. Bei der Destillation liefert das abgeschiedene Oel Diallyl, Diallylcarbinol und geringe Mengen eines hochsiedenden Produktes. Diallylcarbinol (Sdp. corr. 151°) von charakteristischem aromatischem Geruche, verbindet sich mit Brom zu einem syrupösen Tetrabromür; mit Essigsäureanhydrid wird der Essigsäureaether (Sdp. corr. $169,5^{\circ}$) erhalten, welcher mit Brom zusammengebracht ein dickflüssiges Tetrabromür liefert, welches mit $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ sich zu dem consistenten Essigsäureaether eines fünfatomigen Alkohols umsetzt; beim Verseifen des Letzteren wird eine schwerflüchtige Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung dem Alkohol ohne ein H_2O entspricht. Das Chlorid des Diallylcarbinols, von terpenartigem Geruch, siedet bei 144° unter geringer Zersetzung, wobei freie HCl auftritt; mit alkoholischem Aetzkali liefert es einen bei 115° unter theilweiser Polymerisation siedenden Kohlenwasserstoff C_7H_{10} , welcher

mit Brom ein unkrystallinisches Hexabromür liefert. Durch Chromsäuremischung wird Diallylcarbinol in erster Reihe zu Ameisensäure und CO_2 oxydirt.

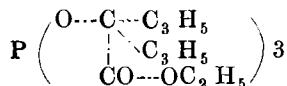
2. In Gemeinschaft mit Herrn J. Kanonnikoff hat Herr A. Saytzeff Diallylcarbinol bei Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und $\text{CHO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ erhalten (s. d. B. VIII, 1682).

3. Die HH. A. und M. Saytzeff machen weitere Angaben über Allyldimethylcarbinol (s. d. B. IX, 77). Der Alkohol (Sdp. corr. $119,5^\circ$) liefert mit $1\text{H}_2\text{O}$ ein Hydrat, mit Brom ein bräunliches, flüssiges Dibromid, mit Essigsäureanhydrid den Essigsäureaether (Sdp. corr. $137,5^\circ$), welcher nach getrockneten Himbeeren und Allyldimethylcarbinol riecht und mit Brom ein Dibromid giebt. Bei Einwirkung von PCl_5 wird aus dem Alkohol das Chlorid erhalten, das durch alkoholische Kalilösung in einen bei circa 80° siedenden mit Diallyl isomeren Kohlenwasserstoff C_6H_{10} übergeführt wird; das Tetrabromid des Letzteren krystallisirt nicht. Je nach den Versuchsbedingungen treten als Oxydationsprodukte von Allyldimethylcarbinol Essigsäure, CO_2 und Aceton auf, oder Ameisensäure und Oxyvaleriansäure. Letztere ist mit keiner von den bisher bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung identisch. Sie liefert ein schwerlösliches, am Licht und in der Wärme beständiges monoclinödrisch krystallisirendes Silbersalz; das Kupfersalz stellt dünne, hexagonale Tafeln dar; das Bariumsalz bildet radial büschelförmig gruppirte, prismatische Nadeln; das Calciumsalz erhärtet im Exsiccator zu einer gummiartigen Masse, in welcher zuweilen Büschel aus radialgruppirten Prismen vorkommen; bei weiterem Aufbewahren im Exsiccator zerfallen die undurchsichtig gewordenen Krystalle in feine Prismen; die erste Form entspricht einem Salz mit $12\text{H}_2\text{O}$, die zweite einem wasserfreien Salz. Das Zinksalz von wechselnder Zusammensetzung bildet leichtlösliche Prismen; das leichtlösliche Bleisalz krystallisirt nicht; das syrupöse Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leichtlöslich, krystallisirt erst nach längerem Aufbewahren im Exsiccator.

4. Die HH. A. Saytzeff und W. Sorokin machen weitere Angaben über Diallylmethylcarbinol (s. d. B. IX, 277). Der Alkohol siedet bei $158,4^\circ$ (corr.), der Essigsäureaether bei $177,3^\circ$ (corr.), beide liefern unbeständige Tetrabromide, der erstere wird zu Essigsäure und CO_2 oxydirt.

5. Die HH. A. und M. Saytzeff haben Diallyloxalsäure weiter untersucht (s. d. B. IX, 77). Das Bleisalz mit $2\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt monoclinödrisch, scheidet sich aus erwärmten Lösungen in Oeltropfen aus, schmilzt unter 100° und giebt nur schwer das Wasser ab. Das zerfliessliche Natriumsalz bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln, das Ammoniaksalz feinfaserige Krystalle, die Ca-, Ba-, Zn-Salze

Häutchen aus feinen Nadeln. Als Hauptoxydationsprodukt der Säure tritt ein Harz nebst wenig CO_2 auf; mit Brom liefert sie ein Tetra-bromid in Nadeln; das Diallylketon konnte nicht erhalten werden. Bei Einwirkung von PCl_3 auf Diallyloxalsäureaether entweicht HCl , doch regenerirt das Produkt mit Wasser zusammengebracht Diallyloxalsäure. Hr. M. Saytzeff ist der Ansicht, dass sich anfänglich ein Phosphorigsäureaether bilde:



6) Allyljodid bereiten die HH. J. Kanonnikoff und M. Saytzeff aus Glycerin, indem sowohl bei der Bereitung als auch beim Destilliren der Produkte ein Strom CO_2 durch die Apparate geleitet wird, um öfters vorkommenden Explosionen vorzubeugen. Essigsäureanhydrid erhalten dieselben Forscher durch Einwirkung von Acetylchlorid auf krystallisirte Essigsäure.

7) Zum Schluss weist Hr. A. Saytzeff darauf hin, dass die Reaction zwischen Allyljodid und Zink einerseits, sowie Ameisensäureaether, oder Aceton, oder endlich Essigsäureaether andererseits, anders verlaufe, als beim Zusammenbringen von Zink mit Ameisensäureaether und den Jodüren der Grenzalkohole. Weiter macht Herr A. Saytzeff aufmerksam auf einige Regelmässigkeiten zwischen den Siedepunkten der oben beschriebenen Alkohole und Essigsäureaether sowohl unter einander, als auch im Vergleich zum Di- und Trimethylcarbinol und deren Essigsäureaethern. Von den chemischen Eigenschaften hebt er besonders hervor, dass das zur Charakteristik der primären, secundären und tertiären fetten und aromatischen Alkohole dienende Verhalten derselben bei der Oxydation an den ungesättigten Alkoholen keine Bestätigung findet.

Hr. H. Fudakowski macht weitere Mittheilungen über die bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Lactose erhaltenen zwei Zuckerarten, welche er Lactoglucose und Galactose benennt (s. d. B. IX, 42 u. 278). Ausser den verschiedenen Schmelzpunkten (70° und 115° — krystallisirt aus Weingeist) unterscheiden sie sich in Folgendem: 1 Mol. Lactoglucose reducirt 5 Mol. Kupfervitriol, 1 Mol. Galactose blos 4 Mol. Kupfervitriol. Galactose krystallisirt aus Alkohol (98 pCt.) ohne Krystallwassergehalt. Aus Lactoglucose erhält man Glucon- und Zuckersäure, aus Gluconsäure Weinsäure; Galactose liefert Schleimsäure.

Bei Verdauung von Leinsamenschleim mit künstlichem Magensaft erhielt Hr. Fudakowski einen Zucker, welcher keine Schleimsäure lieferte. In Uebereinstimmung mit Lüxinger erhielt er eine Zuckerart bei Verdauung von Arabinsäure aus rechtsdrehendem Gummi mit künstlichem Magensaft; in diesen Experimenten findet der Einfluss

von Pepsin bei der Zuckerbildung im Organismus eine Bestätigung. Doch konnte Hr. Fudakowski im Widerspruch mit L xinger keinen unmittelbaren Einfluss des Pancreasfermentes auf Gummi beobachten. Der Grund dieses Widerspruches ist in der ungenauen Untersuchungsweise ersteren Forschers zu suchen, da Hr. Fudakowski gefunden hat, dass beim Sieden das Seignettesalz der Fehling'schen Lösung ohne Zusatz Gummi in Zucker überführt.

Bei Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf eine neutrale Dulcitol sung hat Hr. Fudakowski einen Zucker erhalten, welcher, optisch indifferent, in seinen reducirenden Eigenschaften sich den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ anschliesst.

Hr. W. Markownikoff berichtet über folgende im Universitätslaboratorium zu Moskau ausgeführte Untersuchungen.

1) Bezüglich der vier der Theorie nach möglichen Pyroweins uren (s. d. B. IX, 787) giebt Hr. Markownikoff an, dass die gewöhnliche Pyroweins ure (Methylbernsteins.) bei der Destillation in ihr Anhydrid übergehe, die normale fast unzersetzt destillire, während Aethylmalonsäure und Dimethylmalons ure unter CO_2 -Abspaltung in Buttersäure und Isobuttersäure übergehen. Bezüglich der Schmelzpunkte von Isomeren bemerkt Hr. Markownikoff, dass im Allgemeinen dieselben mit wachsender Zahl Seitenketten im Molekül steigen.

2) Hr. Markownikoff ist der Ansicht, dass die Mesaconsäure als polymere Citraconsäure anzusprechen sei.

3) Frl. J. Lermontoff hat bei Darstellung von Trimethylenbromid gefunden, dass bei 170° und Abwesenheit von Wasser Bromwasserstoffsäure von Allylbromid gebunden wird, wobei hauptsächlich das normale Bromid entsteht, welches sich unter den von K ser angegebenen Bedingungen nicht bildet.

4) Hr. Th. M ller hat bei Reduction von Dibromantrachinon ein isomeres Dibromanthracen erhalten.

5) Hr. A. Sabanejeff erhält das Dibromacetylen von Berthelot vollkommen rein, indem er Zink auf eine weingeistige Lösung von Tetrabromacetylen einwirken lässt. Das beobachtete Verfahren des Ersteren weicht von Berthelot's Angaben ab; nach Sabanejeff dürfte Berthelot ein Gemenge von Di- und Tetrabromid unter Händen gehabt haben.

6) Hr. Sabanejeff hat eine Verbindung von Aconitsäure mit HBr dargestellt, aus welcher bei Einwirkung von Silberoxyd eine dem Anschein nach isomere Citronensäure entsteht.

7) Hr. F. Linderos hat die Gegenwart von Aconits. in den Blättern von *Adonis vernalis* nachgewiesen.

8) Hr. Markownikoff hat in dem Harne eines zweiten Diabetikers (S. d. B. VIII., 1683) Aceton und Alkohol in verhältnissmässig

grösseren Mengen nachgewiesen. Nach ihm bildet sich Aceton im kranken Organismus in Folge eines besonderen Gährungsprocesses.

Hr. Hemilian berichtet über einen neuen Kohlenwasserstoff aus den höchstsiedenden Fractionen von amerikanischem Petroleum. Derselbe („Petrocen“) krystallisirt aus siedendem Benzol in glänzenden gelben Blättchen, ist fast unlöslich in Weingeist und Aether, schmilzt oberhalb 300° und sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen. Die gefundene Zusammensetzung entspricht am Besten der Formel $C_{32}H_{22}$. Verdünnte Salpetersäure und Chromsäure oxydiren ihn zu einem in den bekannten Lösungsmitteln unlöslichen braunen Pulver, welches unter Zersetzung sublimirt; concentrirte HNO_3 liefert Nitroderivate, Brom wirkt unter HBr -Entwicklung ein; in concentrirter Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Das Ba- so wie das Pb-Salz der gebildeten Sulfosäure sind in Wasser vollkommen unlöslich. Keine von den bisher untersuchten Reactionen hat zu krystallinischen Produkten geführt, so dass der Kohlenwasserstoff nicht vollkommen sicher als homogenes chemisches Individuum angesprochen werden kann.

Hr. Klimenko hat in Uebereinstimmung mit Erlenmeyer's Angaben aus Fleischäthylenmilchsaurem Zink durch Zersetzen mit Alkohol nicht das schwierig krystallisirende, in Alkohol leicht lösliche Zinksalz der Fleischmilchsäure von Wislicenus erhalten; doch hat er das erwähnte Salz aus gewöhnlichem milchsauren Zink vermittelt Alkohol dargestellt. Die Bildung dieses Salzes ist nach Klimenko durch eine Beimengung von Milchsäureanhydrid (welches unkrystallinische Salze liefert) bedingt, oder durch Mangel an der entsprechenden Wassermenge, welche zur Bildung eines krystallinischen Salzes von bestimmtem Krystallwassergehalt nöthig ist.

Hr. Klimenko hat Propylalkohol mit HNO_3 (nach Debus) oxydirt und dabei als Hauptprodukte Essigsäurepropyläther, CO_2 und Oxalsäure erhalten.

Hr. A. Orłowski berichtet über eine neue Säure $C_2H_3(CO_2H)_3$ („Aethenyltricarbonsäure“). Monobrombernsteinsäureäthyläther, eine nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruch, liefert mit KCN einen öligen nach Zwiebeln riechenden Aether $C_2H_3(CN)(CO_2C_2H_5)_2$. Mit HCl wurde aus demselben die freie Säure abgeschieden und letztere durch alkoholische Kalilösung in der Wärme in die erwähnte Tricarbonsäure übergeführt.

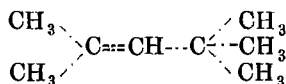
Hr. Orłowski stellt Mono- und Dibrombernsteinsäure dar, indem er Brom auf Bernsteinsäure bei Abwesenheit von Wasser einwirken lässt.

Das bei Einwirkung von Brom auf wässrige Bernsteinsäure als Nebenprodukt auftretende Oel ($C_2H_3Br_3$ — nach Carius) hat Hr. Orłowsky als ein Gemenge von $C_2HBr_5 + C_2H_2Br_2 + CHBr_3 + C_2H_2Br_4$ erkannt.

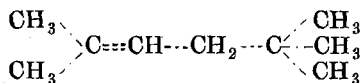
Aus $C_2 H_3 Br_3$ (Sdp. 185—186; aus $C_2 H_4 Br_2$ nach Tawildaroff dargestellt) hat Hr. Orłowski bei Einwirkung von $AgCN$ in zugeschmolzenen Röhren die Doppelverbindung $C_2 H_3 (CN)_3 (AgCN)_3$ in in Alkohol löslichen, gelblichen Blättern erhalten; die ätherische Lösung setzt unter Zersetzung $AgCN$ ab, die abgehobene Lösung hinterlässt nach Vertreiben des Aethers eine dickliche Masse, welche über $H_2 SO_4$ krystallinisch erstarrt.

Hr. A. Buttleroff hat durch mehrstündiges Erwärmen von Trimethylcarbinol und $H_2 SO_4$ (mit 1 Th. $H_2 O$ verdünnt) auf 100^0 Diisobutylen als farblose, leicht bewegliche, schwach nach Petroleum riechende Flüssigkeit (Sdp. 102.5^0) erhalten. (S. d. B. VIII., 1683.)

Die H J-Verbindung liefert mit $Ag_2 O$ einen bei $146.5—147.5^0$ siedenden Octylalkohol, von campherähnlichem, an Pentamethyläthol erinnerndem Geruch, welcher hartnäckig Wasser zurückhält (wahrscheinlich bildet sich ein schwerzersetzliches Hydrat); bei 20^0 erstarrt der Alkohol zu einer weissen, krystallinischen Masse. Mit CrO_3 und Metaphosphorsäure oxydirt liefern der Kohlenwasserstoff und der Alkohol identische Produkte: CO_2 , Aceton, Trimethyllessigsäure, Essigsäure, eine Säure $C_8 H_{16} O_2$ und einen ketonartigen Körper $C_7 H_{14} O$. Darauf gestützt giebt Hr. Buttleroff dem Diisobutylen folgende Structurformel:



Dem Diamylen könnte nach Hrn. B. folgende analoge Formel zukommen:



Die Säure $C_8 H_{16} O_2$ entsteht aus Diisobutylen entsprechend der Isobuttersäure beim Oxydiren von Trimethylcarbinol.

Die HH. A. Popoff und A. Fuchs haben bei Oxydation von Benzylisopropylketon Benzoë- und Isobuttersäure erhalten.

Die HH. A. Popoff und Vassilieff haben die Identität von Helm's Oxyheptylsäure (S. d. B. VIII., 1166) mit der Säure von N. Ley (beide aus Bromheptylsäure siehe N. Ley¹) „Ueber die Oxydation der secundären Alphaoxyssäuren.“ Warschau 1876.) nachgewiesen. Da nach Ley in letzterer Säure die Hydroxylgruppe zunächst der Carboxylgruppe steht, so nehmen Popoff und Vassilieff an, dass beim Bromiren von Heptylsäure bei 100^0 (Ley) sowohl, als auch bei $140—160^0$ (Helms, Popoff und Vassilieff) das Bromatom zunächst der Carboxylgruppe in das Molekül eintritt.

¹) In russischer Sprache.

Die HH. A. Popoff und Pavlevski haben Schröder's Monochlorvaleral in Isopropoxyessigsäure übergeführt. Sie nehmen daher an, dass in ersterem das Chloratom zunächst der COH-gruppe steht.

Hr. D. Pavloff beschreibt gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf Säurechloride (s. d. B. IX, 1311) die Oxyde: $C_{10}H_{13}O$ (Sdp. 189—191°) bei Einwirkung von Isobutyrylchlorid auf Zinkmethyl — und $C_{12}H_{22}O$ (Sdp. 217—219°) bei Einwirkung von Isovalerylchlorid auf Zinkmethyl erhalten. Sowohl letzere, als auch die früher (l. c.) beschriebenen Oxyde verbinden sich leicht mit Haloëdwasserstoffsäuren.

Für Hrn. Garnitsch-Garnitzky macht Hr. D. Alexejeff die Mittheilung, dass bei Einwirkung von in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gelöstem Kohlenoxyd auf Anilin, Toluidin, Acetylen u. dgl. m. ziemlich beständige, krystallinische, wahrscheinlich zum Ammoniaktypus gehörige Körper entstehen, in welchen aller Wahrscheinlichkeit nach das Kupfer in demselben Zustande wie das Eisen in den Ferro- und Ferridcyanverbindungen enthalten ist. Kohlenoxydfreie ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür geben zwar auch krystallinische Körper unter bedeutender Wärmeentwicklung, doch sind letztere unbeständig, oxydiren sich rasch an der Luft, was auf ihre Zugehörigkeit zum Oxydultypus hindeutet.

Hr. P. Alexejeff beschreibt einen Apparat, in welchem sich die Bildung von Acetylen aus Methan in Vorlesungen leicht demonstrieren lässt.

Die HH. J. Wreden und B. Znatovicz haben Naphtalin erhalten bei Ueberleiten von Isobutylbenzoldämpfen über erhitztes Bleioxyd bei Temperaturen, bei welchen Isobutylbenzol allein keiner Veränderung unterliegt. Dieses Experiment spricht zu Gunsten von Wreden's Naphtalinformel (s. d. B. IX, 590). Bezüglich der Darstellung von Isobutylbenzol haben Wreden und Znatovicz die verhältnissmässig ergiebigste Ausbeute (circa $\frac{1}{2}$ der theoretischen Menge) erzielt bei Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Brombenzol (150 Gr. in einer Operation) und Isobutyljodid in 1 Vol. Benzol. Erträglich ist die Ausbeute, jedoch geringer bei Ausschluss jeglicher Verdünnung; wenig ergiebig nach den Methoden von Riess (s. d. B. III, 779), Aronheim und Köhler (ibid. VIII, 509), sowie bei Einwirkung von Natrium auf ein unverdünntes Gemenge von Chlorbenzyl mit Isopropyljodid, oder von Brombenzyl und Isopropyljodid im gleichen Volum Aether gelöst. Reines Isobutylbenzol siedet, wie schon Radziszewski gefunden, bei 167° (s. d. B. IX, 260).

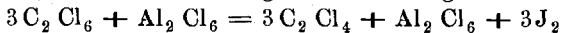
Dieselben Forscher berichten über Hexa- und Octohydro-naphtalin, bei Einwirkung von HJ mit amorphem Phosphor (analog dem Decahydro-naphtalin) auf Naphtalin erhalten. Dieselben stellen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, von petroleumartigem

Geruch, welche aus der Luft Sauerstoff absorbiren. Letztere Eigenschaft ist wahrscheinlich durch die unsymmetrischen Bindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen des Benzolringes, in welchem noch unaufgelöste doppelte Bindung vorhanden ist, bedingt. So absorbirt Tetrahydroisoxylol wie die angeführten Kohlenwasserstoffe Sauerstoff, während Hexahydroisoxylol gleich dem Decahydronaphtalin sich an der Luft oder in Sauerstoff unverändert aufbewahren lässt. Mit Hinzunahme von Berthelot's Dihydronaphtalin gelangt man zur folgenden, vollständigen isologen Reihe von Hydronaphtalin-kohlenwasserstoffen:

$C_{10} H_{10}$	spec. Gew.	—	Sdp. 205 ⁰
$C_{10} H_{12}$	" "	0,995(0 ⁰)	" 201 ⁰ (201 ⁰)
$C_{10} H_{14}$	" "	0,952(0 ⁰)	" 197 ⁰ (195 ⁰)
$C_{10} H_{16}$	" "	0,910(0 ⁰)	" 187 ⁰ (187 ⁰)
$C_{10} H_{18}$	" "	0,857(0 ⁰)	" 177 ⁰ (177 ⁰)
$C_{10} H_{20}$	" "	0,802(0 ⁰)	" 155 ⁰

Berechnet man für die vier mittleren Glieder der Reihe die progressiv wachsenden Siedepunktsdifferenzen nach $d = 4 + 2 \times n$, so erhält man mit den beobachteten fast zusammenfallende Werthe (in der Tabelle in Klammern). Aus den angeführten specifischen Gewichten ist zu ersehen, dass nach Hinzutritt von H_2 das spec. Gew. um circa 0,04—0,05 fällt.

Hr. G. Gustavson hat gefunden, dass $Al_2 J_6$ selbst beim Erwärmen auf $C_6 Cl_6$ und $C_2 Cl_4$ nicht einwirkt. Mit $C_2 Cl_6$ reagirt $Al_2 J_6$ leicht, theilweise nach folgender Gleichung:



Ausserdem bildet sich eine amorphe, jodhaltige Kohlenstoffverbindung, welche wahrscheinlich einen von den höchst ungesättigten Jodkohlenstoffen oder ein Gemenge mehrerer derselben vorstellt.

Auf Trichlorhydrin ist die Einwirkung von $Al_2 J_6$ eine energische; als beständige Produkte unter jeglichen Reactionsbedingungen werden Jod, Allyljodid und $Al_2 Cl_6$ erhalten.

Bei Benzolkohlenwasserstoffen wird das Chlor nur in den Seitenketten leicht vermittelt $Al_2 J_6$ durch Jod ersetzt.

Hr. N. Flavitzky deducirt aus der Formel der mechanischen Wärmethorie die empirisch von Bourdin aufgestellte Formel $T = C \sqrt{\delta^1}$, in welcher die directe Proportionalität zwischen den absoluten Siedetemperaturen homologer Kohlenwasserstoffe sowie Aether und den Quadratwurzeln aus deren Dampfdichten, einen Ausdruck findet.

¹) T — die absoluten Siedetemperaturen, δ — die Dichten ($H = 1$).