

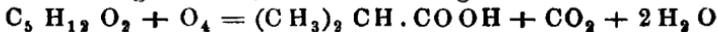
Gl. G. Wagner, aus St. Petersburg, den 17. 29. Januar 1877.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
13./25. Januar 1877.

Hr. D. Mendelejeff hat früher die Fundorte des Mineralöls im Kaukasus und diesen Sommer in Pensylvanien besucht und dabei einige Beobachtungen, welche ihn eine neue Hypothese bezüglich der Entstehung des Mineralöls aufzustellen veranlassen, gemacht. Die von Vielen getheilte Annahme, das Erdöl sei ein Zersetzungsprodukt von Organismenresten, verwirft Hr. Mendelejeff aus folgendem Grunde. Das Auftreten des Steinöls an der Erdoberfläche weist auf das Streben desselben in den Erdschichten emporzusteigen, was jedenfalls dadurch bedingt wird, dass das Mineralöl leichter als das überall verbreitete Wasser ist. Aus diesem Grunde, wie auch durch den Umstand, dass in den Sandsteinen, in welchen viel Mineralöl enthalten ist, keine verkohlte Organismenreste aufgefunden werden, welche in den Entstehungsorten des Steinöls zugegen sein müssten, wenn dasselbe sein Entstehen den Organismenresten verdankte, — denn es ist unmöglich vorzusetzen dasselbe sei das einzige Produkt der Organismenveränderung, — ist man die Entstehungsorte des Steinöls unterhalb seiner Fundorte zu suchen genöthigt. Da es aber im Kaukasus in den Tertiär-Schichten, in Pensylvanien in devonischen und silurischen Schichten vorkommt, so muss sein Entstehungsort noch tiefer liegenden Schichten zugeschrieben werden. Nun können aber in den älteren Perioden, als die silurische, nicht viele Organismen gelebt haben. Deshalb erscheint die Voraussetzung, das Steinöl sei ein Produkt irgend eines Organismenzersetzungsprocesses, als eine sehr unwahrscheinliche. Von der Hypothese von Laplace, die Erdentstehung betreffend, ausgehend, das Dalton'sche Gesetz auf den ursprünglichen Dampfzustand der Bestandtheile der Erdkugel anwendend und die Dichtigkeit der Erde, wie die Dampfdichte der Elemente beachtend, sieht sich Hr. Mendelejeff genöthigt, eine Ansammlung von Metallen innerhalb der Erde anzunehmen. Wenn man nun voraussetzt, dass unter den Metallen Eisen vorwaltet, was nicht unwahrscheinlich ist, da dasselbe in Menge auf der Sonne und in den Meteorsteinen verbreitet ist, und die Existenz von Kohlenstoffverbindungen der Metalle zulässt, so wird dadurch nicht nur die Entstehungsweise des Steinöls, sondern es werden auch alle Eigenthümlichkeiten seines Vorfindens an solchen Orten, wo die Erdschichten in Folge von Gebirgsemporhebungen von der inneren Seite einen Bruch erlitten haben müssen, begreiflich. Durch einen auf diese Weise entstandenen Riss musste das Wasser zu den Kohlenstoffmetallen dringen, bei der hohen Temperatur und Druck auf dieselben einwirken und dabei Metalloxyde und gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden. Die letzteren stiegen in Dampfform bis zu denjenigen Erdschichten, wo sie

sich verdichteten und die lockeren Sandsteine, welche viel öltartige Produkte aufzunehmen fähig sind, durchtränkten, empor. Mit einer solchen Erklärung der Steinölgeneſis vertragen ſich viele andere Naturerſcheinungen: das Vorherrſchen von Elementen von geringem Atomgewicht an der Erdoberfläche; die Verbreitung des Mineralöls in geraden Linien, oder in Bogen groſſer Kreiſe; der Zusammenhang deſſelben mit dem Vulkanismus, welcher von vielen Forſchern und beſonders von Abich beobachtet war; die magnetiſchen Erſcheinungen der Erde und viele anderen Naturerſcheinungen. Die ferneren Metamorphoſen des Steinöls, die Entſtehung von Grubengas und ungeſättigten Kohlenwaſſerſtoffen aus ihm, die chemiſche Zuſammensetzung des Mineralöls aus verſchiedenen Gegenden und des Salzwaiſſers, welches das Steinöl ſtets begleitet — dies Alles bedarf noch eines ausführlichen Studiums, das in Gemeinſchaft mit den zukünftigen geologiſchen Forſchungen für oder gegen dieſe Hypotheſe redende Thatſachen aufſinden kann.

Hr. Menſchutkin berichtet über neue Unterſuchungen des Hrn. F. Flauiwzky, welche die Structur des Amylglycols aus dem Amylen, das durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Jodür des Gährungsamylalkohols erhalten wird, zum Gegenſtande haben. Bei der Oxydation des Glycols mit einer zehnpromcentigen Löſung von Kaliumbichromat und Schwefelſäure (von dem Oxydationsgemisch wurde ſo viel genommen, als die Gleichung:



verlangt) entſteht hauptſächlich Isobuttersäure. In bei weitem geringerer Menge, als die Säure, wurde eine öltartige Flüssigkeit, welche nach Aceton roch und zwiſchen 60–65° überging, erhalten. Die Isobuttersäure kann ihr Auftreten in dieſem Falle offenbar nur dem Amylglycol $(CH_3)_2 CH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, welches ſeinerſeits nur aus Isopropylaethylen $[(CH_3)_2 CH \cdot CH=CH_2]$ entſtanden ſein kann, verdanken, während die Bildung von Aceton durch Zerſetzung der Isobuttersäure erklärt wird. Dieſes Experiment weiſt alſo auf die Anweſenheit von Isopropylaethylen in dem Amylen von Flauiwzky hin, widerſpricht aber nicht den in der vorigen Correſpondenz beſprochenen Unterſuchungen des Hrn. Wiſchnegradsky, da in der bei 60–65° ſiedenden, ketonartigen Flüssigkeit (wie Hr. Wiſchnegradsky meint) auſſer Aceton auch Methylaethylketon enthalten ſein kann. —

Hr. N. Ley leitet aus ſeinen eigenen Unterſuchungen und aus denen anderer Forſcher eine Geſetzmäßigkeit bezüglich der Oxydation der ſecundären Oxyſäuren der α -Reihe (unter dieſer Bezeichnung verſteht der Autor ſolche ſecundäre Hydroxyſäuren, bei denen die ſecundäre Alkoholgruppe $(CHOH)$ unmittelbar mit der Carboxylgruppe verbunden iſt) ab. Beſagte Regelmäßigkeit kann in folgender Weiſe formulirt werden. Die erwähnten Säuren erleiden unter dem Einflusse

oxydirender Agentien¹⁾ eine Zersplitterung des Moleküls, wobei die Carboxylgruppe in CO_2 (respect. $\text{H} \cdot \text{COOH}$) übergeht, während der Rest ($\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{CHOH}$) in einen Aldehyd und schliesslich in die dem letzteren entsprechende Säure übergeführt wird. So verhält sich, wie bekannt, die Aethylidenmilchsäure, welche zu Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure und Wasser oxydirt wird. Was die α -Hydroxybuttersäure (aus der Monobrombuttersäure²⁾ anbetriift, so hat Hr. Ley, da die Oxydationsexperimente des Hrn. Markownikoff, welcher bekanntlich angiebt, diese Säure werde zu Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure und Propionsäure oxydirt, der angeführten Regelmässigkeit widersprechen, eine neue Untersuchung in dieser Richtung unternommen und dabei die Oxydationsprodukte der α -Oxybuttersäure aus Kohlensäure, Propylaldehyd und Propionsäure bestehend gefunden. Die Isopropyl-oxyessigsäure (aus der inactiven Valeriansäure dargestellt) liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure-Kohlensäure, Isobutylaldehyd und Isobuttersäure. Von den Hydroxysäuren mit 6 Kohlenatomen hat Hr. Ley zwei Säuren untersucht. Die eine, mittelst CNH und ClH aus dem Valeral hergestellt, scheint, nach ihrer Darstellungsweise und ihren Eigenschaften geurtheilt, mit der Leucinsäure identisch zu sein, zeigt jedoch einen anderen Schmelzpunkt ($54-55^\circ$) als, nach Strecker's Angaben, die Leucinsäure (75°). Die Säure verhält sich bei der Oxydation wie ihre Homologen und liefert dabei Kohlensäure, eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$ und Valeral. Die andere Oxy-capronsäure (wahrscheinlich $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$), aus der Gährungscapronsäure erhalten, krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 57° . Die Kupfer-, Silber-, Zink-, Kadmium- und Bariumsalze sind sehr schwer löslich und scheiden sich aus der Lösung in amorphem Zustande aus. Das Natriumsalz geht zwar leicht in Lösung über, liefert jedoch gleichfalls keine charakteristischen Krystalle. Auch diese Säure giebt bei der Oxydation einen Aldehyd, Kohlensäure und eine Valeriansäure. Die aus der normalen Heptylsäure (aus Oenanthol) dargestellte Oxyheptylsäure krystallisirt aus Aether in durchsichtigen Blättern, aus wässrigen Lösungen in Nadeln, schmilzt bei 65° und erstarrt wieder bei 59° . Beim Stehen über Schwefelsäure verwandelt sie sich in weisse, matte Warzen, was, nach der Ansicht des Autors, wahrscheinlich durch eine theilweise Anhydridbildung bedingt wird. Nur das Natriumsalz ist krystallinisch, unter dem Mikroskop sind

¹⁾ Die in dieser Abhandlung angeführten Oxydationsversuche sind alle mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführt worden.

²⁾ Beim Bromiren der Buttersäure verfuhr Hr. Ley etwas anders, als Hr. Markownikoff, er hat nämlich beobachtet, dass zur Substitution eines Atoms Wasserstoff durch Brom in den fetten Säuren, welche ihm als Material zur Darstellung der in dieser Abhandlung erwähnten Oxysäuren dienten, eine Temperatur von $90-100^\circ$ genügt. Ein abweichendes Verhalten zeigt nur die Caprylsäure, deren Bromirung bei der angeführten Temperatur verhältnissmässig schwer vor sich geht.

sternförmige Nadeln sichtbar. Bei der Oxydation liefert die Säure einen Aldehyd, eine Capronsäure und Kohlensäure. Der Autor schliesst diese Reihe von Versuchen mit der Oxydation der Alpha-Hydroxycaprylsäure (aus Oenanthol und durch Bromiren der Caprylsäure dargestellt), welche Oenanthol, eine Heptylsäure und Kohlensäure liefert. Ich will endlich noch erwähnen, dass Herr Ley aus der optisch activen Valeriansäure eine Oxysäure hergestellt hat, welche von der Isopropyloxyessigsäure verschieden ist und mit der Methyl- β -oxybuttersäure von Rohrbeck identisch zu sein scheint. Die Oxdationsprodukte dieser Säure sind nicht näher studirt worden. —

Bei dieser Gelegenheit beile ich mich einen Fehler, welcher sich aus Versehen in die vorige Correspondenz eingeschlichen hat, zu verbessern. Es heisst nämlich da, dass bei der Oxydation des Cholesterins 3 einbasische Säuren entstehen, während in der Wirklichkeit nur die Cholestensäure und Oxycholestensäure einbasisch sind, die Dioxycholestensäure aber zweibasisch ist.

62. A. Henninger, aus Paris, 31. Januar 1877.

Akademie, Sitzung vom 3. Januar.

In Folge der Arbeit der HHrn. Müntz und Aubin erinnert Hr. G. Bouchardat an seine früheren Versuche über das Rotationsvermögen des Mannits und über die Identität der Mannite aus Glucose und Invertzucker mit dem gewöhnlichen Mannit; in meiner letzten Correspondenz habe ich schon auf diese Versuche hingewiesen. Als weiteren Beweis für diese Identität führt er heute die Krystallform des von gewöhnlichem Mannit und von Mannit aus Glucose abgeleiteten Hexaacetins an; beide Aether krystallisiren genau in derselben orthorhombischen Form:

$$\infty P : \infty P = 73^{\circ} 45'; \frac{1}{2} \bar{P} \infty : \frac{1}{2} \bar{P} \infty = 78^{\circ} 35'; \frac{1}{2} \bar{P} \infty : \infty P = 112^{\circ} 6'.$$

Hr. A. Villiers hat die aus *Alhagi Maurorum* (Strauch der Familie der Leguminosen) ausschwitzende Manna untersucht. Dieselbe wird in Persien unter dem Namen Turanjin als Abführungsmittel und selbst als Nahrungstoff angewendet. Sie enthält neben Saccharose und nicht untersuchten rechtsdrehenden Substanzen Melizitose, welche sich als identisch mit dem von *Pinus Larix* abstammenden Zucker erwies. Die Melizitose krystallisirt in klinorhombischen Prismen: $O P : \infty P = 92^{\circ} 40'$; $\infty P : \infty P = 86^{\circ} 44'$. Die Krystalle enthalten $C_{11}H_{22}O_{11} + H_2O$; sie verwittern an der Luft und schmelzen bei 140° ; ihr Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = 88^{\circ} 51'$. Verdünnte Säuren spalten die Melizitose in zwei Moleküle Glucose; Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure und liefert keine Schleimsäure.