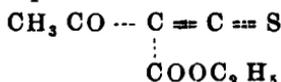


Die Constitution dieser Substanzen durch ihre Benennung auszudrücken, möchte sich für's Erste nicht empfehlen, sowohl ihrer Complication wegen, als auch, weil zur vollständigeren Kenntniss ihrer Constitution noch weitere Versuche nöthig sind, welche bei der geringen Ausbeute (10 pCt. des angewandten Natriums an thiorufinsaurem Natrium) bisher noch nicht angestellt werden konnten. Dagegen lässt sich der Körper



leicht durch einen rationellen Namen bezeichnen.

Geben wir der noch nicht erhaltenen Säure $\text{S} = \text{C} = \text{CH} \dots \text{COOH}$, deren acetylrter Aether er ist, den Namen: Thiocarbo-essigsäure, so wird man ihn als Thiocarbo-acetessigäther bezeichnen müssen. Die Ausbeute an dieser Substanz ist günstiger; sie entspricht etwa 6 pCt. des angewandten Acetessigäthers, mit dessen Ueberschuss das bei der Reaction entstehende Schwefelblei durchtränkt ist.

Correspondenzen.

184. G. Wagner, aus St. Petersburg am 14/26. März.

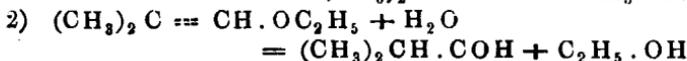
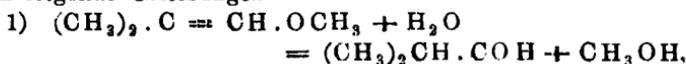
Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
10/22. März 1877.

Es werden folgende Untersuchungen der HH. A. Eltekoff und G. Lagermark aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Charkow verlesen:

Hr. A. Eltekoff hat einige Derivate des von Hr. A. Butlerow, durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Isobutylbromür, hergestellten Isocrotylbromürs $((\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \text{Br})$ studirt. Diese Verbindung zeigt bekanntlich ein von den anderen substituirten Kohlenwasserstoffen abweichendes Verhalten gegen Haloidwasserstoff entziehende Mittel. Unfähig durch Bromwasserstoffabspaltung in ein Crotonylen überzugehen, liefert sie, wie Hr. Butlerow gezeigt hat, mit Natriumäthylat behandelt, das sogenannte Aethylisocrotyloxyd $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]$. In der Absicht, den Aether in Isocrotyl- und Aethylalkohol umzuwandeln, behandelte ihn Hr. Butlerow mit schwacher Schwefelsäure, erhielt aber dabei, statt der erwarteten Alkohole, eine Flüssigkeit, welche gegen 60° siedete, mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung bildete und nach Aceton roch. Diese merkwürdige Reaction hat Hr. Eltekoff wiederholt und

beiläufig auch das Verhalten des correspondirenden Methyläthers gegen Schwefelsäure untersucht.

Methylisocrotyloxyd wurde als ein zwischen 70—74° siedendes Liquidum durch Erhitzen von Natriummethylat mit Isocrotylbromür in zugeschmolzenen Röhren bis 130—140° während 3—4 Stunden erhalten. Dasselbe löste sich nach zwei- bis dreistündigem Erwärmen auf 140° mit einer einprocentigen Schwefelsäurelösung in der letzteren bis auf einige ölige Tropfen auf und ging dabei in eine bei 61° siedende, aldehydartig riechende Flüssigkeit über, welche mit zweifach schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung bildete, ammoniakalische Silbernitratlösung reducirte und an der Luft sich oxydirte. Feuchtes Silberoxyd führte sie in ein Silbersalz, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte und dessen Silbergehalt dem des Silberbutyrats entsprach, über. Die so charakterisirte Substanz ist also nichts anderes, als Isobutylaldehyd. Dieselben Eigenschaften besitzt, wie Hr. Eltekoff dargethan, auch die oben erwähnte Verbindung, welche Hr. Butlerow, aus den angeführten Gründen, für Aceton zu halten geneigt war und zu der man aus dem Aethylisocrotyl auf gleichem Wege wie aus dem Methyläther gelangt. Was nun die Interpretation der soeben besprochenen Verwandlungen anbelangt, so hat wohl die von Hrn. Eltekoff vorgeschlagene Auffassung, welche durch folgende Gleichungen



veranschaulicht wird, viel Gewinnendes, aber ihr fehlt eine thatsächliche Bestätigung, da Hr. Eltekoff unterlassen hat, die Bildung von Methyl- oder Aethylalkohol zu constatiren. — Hr. Butlerow bemerkt zu dieser Abhandlung, auch ihm erscheine die Bildung von Isobutylaldehyd zwar viel natürlicher, als die des Acetons, die er übrigens niemals für definitiv erklärt habe; der von Eltekoff festgestellte Uebergang des Aethylisocrotyloxyds in Isobutylaldehyd erkläre die Reaction in fasslicher Weise und rücke dieselbe den allgemeinen Analogien näher, aber er könne nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, dass auch die Entstehung des Isobutylaldehyds aus der Isocrotylgruppe nicht bloss auf einer einfachen Spaltung des Aethers, sondern ausserdem noch auf der Umwandlung der Gruppe C''(CH₃)₂ in CH(CH₃)₂ beruht und dass die Bildung des Aldehyds die Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens von Aceton, dessen Abwesenheit unter den Reactionsprodukten nachzuweisen Hr. Eltekoff versäumt hat, nicht ausschliesst. Die Bildung des letzteren auf Kosten der Isocrotylgruppe würde der so oft beobachteten Spaltung ungesättigter Substanzen an der Stelle der sogenannten doppelten Bindung entsprechen und der Uebergang der Gruppe C''(CH₃)₂, welche

bei dieser Zersplitterung des Moleküls isolirt werde, in $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$, sei ebenso naturgemäss, wie ihre Umwandlung in das Radical Isopropyl.

Ausser den erwähnten Derivaten des Isocrotylbromürs hat Hr. Eltekoff das nächst höhere Homologe desselben aus käuflichem Amylen in folgender Weise dargestellt. Das von Kahlbaum bezogene Amylen (Siedep. 25° bis $38 - 39^\circ$) wurde in Bromür übergeführt und dieses mit weingeistiger Kalilauge behandelt, wobei darauf, Acht gegeben wurde, dass die Temperatur während der Reaction $40 - 50^\circ$ nicht überstieg. Das auf diese Weise erhaltene Monobromamylen wurde fractionirt und die zwischen $113 - 125^\circ$ siedende Hauptportion mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge, in zugeschmolzener Röhre, 3 - 4 Stunden lang auf $140 - 150^\circ$ erhitzt. Der Röhreninhalt wurde alsdann in Wasser gegossen, die aufschwimmende Oelschicht abgehoben, rectificirt und dabei, ausser Valerylen, eine bei $111 - 114^\circ$ übergehende Flüssigkeit, welche dem Isocrotyläther durchaus ähnelte, abgeschieden. Diese ist ein leicht bewegliches Liquidum, von eigenthümlichem, an Aethylisocrotyloxyd erinnernden Geruch, welches weder mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silberlösung Niederschläge bildet, noch mit Natriumbisulfit in krystallinische Verbindung eingeht. Die ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte führt zu der Molekularformel des Aethylvaleryloxyds $\text{C}_5\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Diese Substanz, mit Schwefelsäure von derselben Concentration und unter denselben Verhältnissen wie die oben besprochenen Verbindungen behandelt, lieferte eine Flüssigkeit, welche mit saurem, schwefligsaurem Natron zu einem Magma schuppenartiger Krystalle erstarrte, einen aldehydartigen Geruch besass, bei circa 85° siedete, ammoniakalische Silberlösung reducirte und an der Luft sich leicht oxydirte. Die dabei resultirende Säure wird bei 0° nicht fest, ist sehr schwer in Wasser löslich und liefert ein Silbersalz, welches aus heisser, wässriger Lösung in kleinen, zu schönen Krystallen zusammengewachsenen Federchen anschiesst, in 175 Theilen Wasser löslich ist und, nach der ausgeführten Silberbestimmung, sich als valeriansaures Silber erwies. Den angeführten Eigenschaften des Aldehyds und der Säure Rücksicht tragend, erklärt Hr. Eltekoff diese Verbindungen für Methyläthyllessigsäure¹⁾ und den ihr correspondirenden Aldehyd

¹⁾ Ich muss hervorheben, dass Hr. Eltekoff, auf die Verschiedenheit dieser Säure von der normalen Valeriansäure, Trimethyl- und Isopropyllessigsäureweisend, nichts über die Beziehung derselben zu der von Saur bereits vor beinahe zwei Jahren, synthetisch dargestellten mittheilt und ebenso kann ich nicht unbeachtet lassen, Hr. Eltekoff bei der Anführung vor ihm existirender Thatsachen, welche über die Natur des Gährungsamylalkohols Aufschluss geben, nur der von Pasteur, Pedler und von Erlenmeyer (in Gemeinschaft mit C. Hell) ausgeführten Untersuchungen gedenkt und die übrigen in der Literatur sich vorfindenden Angaben, z. B. die La Bel's, Ley's u. s. f. mit keinem Worte erwähnt.

und folgert daraus die Structur $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{C} \equiv \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ für den Aethylvaleryläther¹⁾, die Anwesenheit von unsymmetrischem Methyläthyläthylen $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{C} \equiv \text{CH}_2$ in dem käuflichen Amylen und die Constitution $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ für den optisch activen Gährungsamylalkohol.

Den in der vorigen Correspondenz ausführlich besprochenen, von Hrn. A. Wischnegradsky gelieferten Nachweis der Structur der Amylene, welche durch Einwirkung weingeistiger Kalilauge aus dem Jodür des Gährungsamylalkohols erhalten werden, führte Hr. Etekkoff auf anderem Wege aus. Er wandelte die besagten Pentylene in Bromüre um, behandelte die letzteren mit alkoholischer Kalilauge und erhielt dabei, neben Valerylen (Siedep. 35°), eine bei 111—114° siedende Flüssigkeit, welche in jeder Beziehung mit dem Aethylvaleryloxyd identisch war. Da nun letzteres nur aus dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen entstehen kann und da die Identität des neben dem Aether sich bildenden Valerylens mit dem von Bruylants studirten Isopropylacetylen ($(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$), welches nur aus einem Pentylen, nämlich dem Isopropyläthylen producirbar ist, wie sogleich gezeigt wird, keinem Zweifel unterliegt, so bestätigen diese Versuchsergebnisse die Richtigkeit der von Hrn. Wischnegradsky gefolgerten Schlüsse. Das erwähnte Valerylen siedet bei 35°, liefert mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag und wirkt unter Wärmeentbindung auf eine ammoniakalische Silberlösung ein. Der weisse Niederschlag der Silberverbindung ist nicht krystallinisch, leichter als Wasser und verändert sich wenig unter dem Einflusse des Lichts. Bei der Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium wird das Silber in der Verbindung durch Jod ersetzt und auf diese Weise das bei 140° constant und ohne jede Spur von Zersetzung siedende, gegen das Licht sehr beständige Jodisopropylacetylen erhalten. Ein in der Absicht aus dem letzteren (durch Erhitzen mit Natriumäthylat) einen wasserstoffärmeren Aether ($\text{C}_5\text{H}_7 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$) als das Aethylvaleryloxyd darzustellen unternommener Versuch scheiterte. Statt des erwarteten Aethers wurde Isopropylacetylen zurückgebildet. Natrium löst sich, unter Wasserstoffentwicklung und unter Bildung einer krystallinischen Verbindung, leicht in Isopropylacetylen. Die Krystalle sind, wenn man sie vor der Einwirkung der

¹⁾ Auch die Entstehung des Valeraldehyds aus Aethylvaleryloxyd ist nicht vollständig studirt worden. Für oder gegen die gleichzeitige Bildung von Aethylalkohol, welcher gemäss der Gleichung $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ entstehen müsste, liegen keine Beweise vor.

Luft durch eine Schicht des Kohlenwasserstoffes schützt, vollkommen farblos und bestehen aus beträchtlich grossen, tafelförmigen Plättchen, trüben sich aber rasch an der Luft und zerfallen dabei in ein Pulver. Wasser reducirt die Verbindung zu Isopropylacetylen.

Die HH. Lagermark und A. Eltekoff haben das Experiment von Berthelot, welches ihm den Vinylalkohol geliefert haben soll, unter Einhaltung der von diesem Forscher angegebenen Bedingungen wiederholt (cfr. diese Berichte X, S. 637).

In Betreff der von Hrn. Eltekoff hergestellten Methyläthylacessigsäure macht Hr. Butlerow bekannt, dass Frl. Lermontoff mit dem Studium dieser Säure beschäftigt ist. Die von Saur aus Methyläthylacetessigester erhaltene, aber nicht eingehender untersuchte Valeriansäure hat Frl. Lermontoff in der Absicht ihre Eigenschaften kennen zu lernen und sie in den ihr correspondirenden Amylalkohol überzuführen nach der gewöhnlichen Verfahrungsweise mittelst des secundären Butylcyanürs, welches aus dem nach der Methode von G. Wagner hergestellten Methyläthylcarbinol gewonnen war, dargestellt und spricht den Wunsch aus, es möchte ihm überlassen werden diese angefangene Untersuchung zu Ende zu führen.

Hr. W. Alexejeff hat gefunden, dass Anilin und Wasser sich gegenseitig lösen, aber selbst bei 150° nicht in jedem Verhältnisse mischbar sind. 100 Theile einer Lösung von Anilin in Wasser enthalten:

bei 16°	3.11 pCt.	$C_6H_5 \cdot NH_2$		
- 56°	3.58	-	-	-
- 82°	5.18	-	-	-

100 Theile einer Lösung von Wasser in Anilin enthalten:

bei 8°	4.58 pCt.	H_2O
- 25°	4.98	-
- 39°	5.43	-
- 68.°6	6.04	-

Ein Gemisch beider Verbindungen siedet bei 99°. Butylalkohol verhält sich gegen Wasser in analoger Weise, wie der Amylalkohol. Auch hier tritt mit zunehmender Temperatur ein Minimum der Löslichkeit ein.

Hr. J. Sorokin bespricht die Gewinnung von Blausäure aus ihren Lösungen mittelst der Destillation. Cyanwasserstoffsäure geht bei der Rectification ihrer wässrigen Lösungen nur äusserst langsam über, so dass eine vollständige Extraction derselben das Abdestilliren der Hälfte, oder sogar $\frac{2}{3}$ der Lösung erheischt. Dabei kann die Anwesenheit der Säure in den ersten Fractionen des Destillats durch die Reaction des Berlinerblaus nachgewiesen werden; in den folgenden Fractionen aber, desgleichen auch bei der Rectification verdünnter Lösungen (z. B. auf 100 Cc. Wasser 0.3 Mg. CNH) äussert sich diese

Reaction nicht und auf das Vorhandensein der Säure kann nur aus der Trübung des Destillats, wenn es in einer Silbernitratlösung enthaltenden Vorlage aufgefangen wird, geschlossen werden. Aus Lösungen in defibrinirtem Blute beginnt die Blausäure gleich zu Anfang der Destillation sich zu verflüchtigen; die Quantität des übergehenden Cyanwasserstoffs hängt aber nicht von der Concentration der Lösung, sondern von dem Verdichtungsgrade des Blutes ab. Es kann im Falle einer raschen und beträchtlichen Blutverdichtung passiren, dass von der Säure so wenig übergeht, dass ihre Anwesenheit nicht constatirt werden kann. Deshalb können nur positive, aber nicht negative analytische Resultate in der gerichtlichen Medicin von Bedeutung sein und ist die Rectification als eine Extractionsmethode von Blausäure aus den Geweben durch sie vergifteter Menschen weder für die qualitative, noch quantitative Analyse genügend. Empfehlenswerth ist folgendes Verfahren, welches auf der bereits von Nandin und F. de Montholon studirten Zersetzung wässeriger oder weingeistiger Lösungen von Cyankalium im Kohlensäure-, Luft- und Wasserstoffstrome beruht. Die auf diese Weise frei werdende Blausäure wird in einer fünfprocentigen Kalilösung ohne jeglichen Verlust aufgefangen und quantitativ nach der Liebig'schen Titirmethode bestimmt.

Hr. Butlerow theilt für Hrn. O. Miller mit, dass dieser Chemiker, in Betracht der von einigen Forschern unternommenen Untersuchungen der Nitroderivate der Phtal- und Terephtalsäure, sich genöthigt sieht, schon jetzt anzugeben, dass er beim Nitriren der Phtalsäure ausser der bereits bekannten Nitrosäure, eine mit dieser isomere, bei 160° unzersetzt schmelzende, erhalten hat.

Hr. Lubawin verliest eine Abhandlung des Hrn. J. Iwanoff über das Verhalten von Chlorlithiumlösungen zu dem Boden. Die Analyse der zu diesen Versuchen verwendeten Erde lieferte folgende Resultate: 1000 Thle. der bei 115° getrockneten und durch ein Sieb mit Oeffnungen von 1 Mm. gesäeten Erde enthielten:

von organischen Verbindungen und chemisch gebund. Wasser	58.802
von anorganischen Substanzen	941.198
	<hr/> 1.000.000

Bei der Behandlung mit Salzsäure (spec. Gew. 1.15) gingen
in Lösung über 80.652

Bei der Behandlung mit Salzsäure (spec. Gew. 1.15) blieb
ungelöst 919.348

1.000.000

Der von ClH aufgenommene Theil enthielt:

SiO ₂	0.160	CO ₂	0.201
P ₂ O ₅	1.400	Cl	0.862
SO ₃	0.429	Fe ₂ O ₃	18.080

Al_2O_3	11.004	MgO	1.235
Mn_3O_4	0.621	K_2O	0.927
CaO	24.820	Na_2O	0.714

organische Substanzen und chemisch gebundenes Wasser 20.621.

Der unlösliche Rückstand bestand aus:

SiO_2 (löslich in kohlensauen Alkalien)	37.869
SiO_2 (unlöslich)	735.630
Fe_2O_3 und Al_2O_3	97.024
CaO	8.720
MgO	0.315
K_2O und N_2O wurden nicht bestimmt	

organische Substanzen 38.181.

Die Experimente wurden in der Weise ausgeführt, dass eine gewogene Quantität der Erde in einem Kolben mit einer Lösung von bestimmtem Chlorlithiumgehalte 3×24 Stunden stehen gelassen und, von Zeit zu Zeit (5 bis 7 Mal des Tages) geschüttelt wurde. Als dann filtrirte man die Lösung von der Erde ab und bestimmte ihren Gehalt an CaO , MgO , K_2O , Na_2O , Li_2O ¹⁾ und Cl . Zu den in der folgenden Tabelle angeführten Bestimmungen wurden je 300 Gr. Erde und 600 Cc. einer Chlorlithiumlösung, welche in einem Liter 6.102 Gr. LiCl (ungefähr $\frac{1}{2}$ des Molekulargewichts von LiCl) enthält, genommen.

Versuche	Gehalt an Li_2O in 600 Cc. der Lösung vor dem Experimentiren	Gehalt an Cl in 600 Cc. vor dem Experimentiren	600 Cc. der Lösung enthielten nach dem Experimentiren						Die Quantität des von der Erde absorbirten Li_2O	
			CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	Cl	in Gr.	in pCt.
1	1.2924	3.0581	0.2408	0.0219	—	0.1845	1.0536	3.0600	0.2388	18.47
							1.0435		0.2489	19.25
2	-	-	0.2500	0.0198	0.1947		*1.0386	3.0597	*0.2588	*20.00
3	-	-	0.2435	0.0232	—	0.1901	1.0681	3.0612	0.2343	17.55
4	-	-	0.2409	0.0217	0.0018	0.1832	1.0590	3.0579	0.2334	18.05
5	-	-	0.2461	0.0242	—	0.1900	1.0482	3.0596	0.2442	18.89
							*1.0277		*0.2647	*20.48
Mittel	-	-	0.2437	0.0225	0.00045	0.18695	1.04767	3.0599	0.24472	18.927

Lithium wurde als LiCl durch ein Gemisch von Alkohol und Aether von KCl und NaCl abgeschieden und als Sulfat bestimmt. Die mit einem Stern versehenen Zahlen sind aus Controllversuchen, in welchen das Lithium als Li_3PO_4 abgeschieden und bestimmt wurde, abgeleitet worden.

¹⁾ Der Gehalt an Lithium wurde in Form von Li_2O ausgedrückt, um die Vergleichung der Resultate dieser Experimente mit den Ergebnissen der mit anderen Salzen von den früheren Forschern ausgeführten Untersuchungen zu erleichtern.

Die zweite Tabelle repräsentirt Experimente, welche mit je 200 Gr. Erde und 500 Cc. Chlorlithiumlösung, die in 1 Liter 4.25 Gr. Li Cl ($\frac{1}{10}$ des Chlorlithiummoleculargewichts) enthielt, ausgeführt worden sind.

Versuche	Der Gehalt an Li ₂ O in 500 Cc. vor dem Experimentiren	Der Gehalt an Cl in 500 Cc. vor dem Experimentiren	500 Cc. enthielten nach dem Experimentiren					Die Menge des von der Erde absorbirten Li ₂ O	
			CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Cl	in Gr.
1	0.7500	1.7750	0.2215	0.0185	0.0628	0.5982	1.7800	0.1518	20.24
2	-	-	0.2200	0.0139	—	0.0574	0.6000	1.7762	0.1500
3	-	-	0.2190	0.0187	wurde nicht bestimmt		0.6014	1.7801	0.1486
4	-	-	0.2225	0.0144	0.0012	0.0563	0.5924	1.7692	0.1576
5	-	-	wurde nicht bestimmt		0.0008	0.0609	0.5999	1.7810	0.1500
Mittel	-	-	0.22075	0.0163	0.00066	0.0582	0.5983	1.7775	0.1516

Aus den angeführten Analysen geht hervor: 1) dass die zu diesen Versuchen verwendete Erde aus den Chlorlithiumlösungen, unter den angeführten Versuchsbedingungen 17.35 bis 21.02 pCt. Li absorbiert und 2) dass anstatt des absorbirten Lithiums, die Lösung der Erde eine demselben beinahe äquivalente Menge von Ca Cl₂, Mg Cl₂, Na Cl, und blos Spuren von Kalium entzieht. Dieselbe Erde absorbiert unter denselben Versuchsbedingungen folgende Quantitäten von K Cl und Na Cl:

Qualität der Flüssigkeit	Der Gehalt an K ₂ O und Na ₂ O in 500 Cc. vor dem Versuche	Der in 1 Liter der Lösung enthaltene Theil des Moleculargewichts	In 500 Cc. Gramm	Gewicht der Erde	Die Menge der genommenen Lösung	In 500 Cc. waren aufgelöst nach dem Experimentiren		Absorbirt von der Erde		Dauer des Versuches
						K ₂ O	Na ₂ O	Gr.	pCt.	
K Cl	2.175	0.1	3.73	200	500	1.5225	0.0946	0.6525 K ₂ O	30.91	72 Stunden
Na Cl	1.550	0.1	2.927	200	500	—	1.2994	0.2506 Na ₂ O	16.16	

Daraus ergibt sich, dass die Quantität des absorbirten Lithiums der des Natriums, wenigstens unter den gegebenen Versuchsbedingungen, sehr nahe steht und bedeutend geringer, als die des Kaliums ist. Ein solches Verhalten des Lithiums giebt über sein Vorfinden in dem Wasser vieler Mineralquellen Aufschluss.

Die HH. F. Beilstein und A. Kurbatoff geben an, dass beim Chloriren von p- und o-Dichloranilin ein und dasselbe Trichloranilin (Schmelz. 95°) und aus dem letzteren ausserdem noch, dass bei 67°, 5 schmelzende Trichloranilin entstehen.

Nitrobenzol liefert beim Chloriren zuerst m C₆H₄ClNO₂ und, in geringer Menge, p C₆H₄ClNO₂ und alsdann p C₆H₃Cl₂NO₂

(Schmelz. 55°), $o\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (Schmelz. 43°) und $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_1\text{Cl}_2\text{NO}_2$. Aus dem letzteren wurde ein neues Dichloranilin ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_1\text{Cl}_2\text{NH}_2$), welches bei $23\text{--}24^{\circ}$ schmilzt, bei 252° siedet, ein zwischen $156\text{--}157^{\circ}$ schmelzendes Acetylderivat und das benachbarte $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ (Schmelz. $53\text{--}54^{\circ}$) giebt, gewonnen.

Hr. N. Menshutkin verliert für Hr. C. O. Cech eine Abhandlung über die Einwirkung des Toluidins und Aethylamins auf Chloralhydrat. Diese Verbindungen liefern in Gegenwart von Kaliumcyanid substituirte Amide des Chlorals: Das Chloraltoluidid ($\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}$) und Aethylamidodichloraldehyd $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}$.

Hr. F. Wreden theilt über die Hydrogenisation des Benzols und seiner Homologen mit Berthelot hat bekanntlich dargethan, dass aromatische Kohlenwasserstoffe durch Hydrogenisation mittelst Jodwasserstoffsäure in gesättigte Verbindungen übergeführt werden. So reducirte er z. B. Benzol zu C_6H_{14} (Siedep. 69°), Toluol zu C_7H_{16} (Siedep. $94\text{--}96$) u. s. f. Hr. Wreden, dem es nicht gelungen war, das aus Camphersäure und Isoxyloil hergestellte Hexahydroisoxylol in den Kohlenwasserstoff C_8H_{18} überzuführen, entschloss sich die Experimente von Berthelot, welche mit diesem Umstände nicht in Einklang zu bringen waren, einem erneuerten Studium zu unterwerfen. Die Reduction der Camphersäure, unter Einhaltung der von Berthelot angegebenen Bedingungen (1 Gr. der Säure wurde auf 280° während 24 Stunden mit 30 Cc. bei 0° rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt), führte zu einem Kohlenwasserstoffe, welcher, durch Natrium entwässert, beinahe vollständig von 116 bis 120° überging, die Zusammensetzung C_8H_{16} , die Dampfdichte 3.92 (die Formel C_8H_{16} verlangt 3.87), bei 0° das spec. Gewicht 0.781 und bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) 0.765 hatte. Ein Gemisch rauchender Salpeter- und Schwefelsäure wandelte ihn, bei gelindem Erwärmen, in Trinitroisoxylol um; rauchende Schwefelsäure wirkte auf ihn unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen gar nicht ein, langsam beim Erwärmen.

Es wurde dabei schweflige Säure entwickelt und eine undeutlich krystallinische Sulfosäure abgeschieden. Der Kohlenwasserstoff soll nicht fähig sein Brom zu addiren. Beim Zusammenbringen grösserer Mengen dieser Substanzen wurde viel Bromwasserstoff entbunden und Wärme frei. Als ein Ueberschuss von Brom genommen und die Reaction bis zur Erschöpfung der Bromwasserstoffentwicklung durch Erwärmen (nicht über 100°) unterstützt wurde, gelangte Hr. Wreden zu unbeständigen Substitutionsprodukten, welche unter dem Einflusse weingeistiger Kalilauge sich schwärzten und beträchtliche Quantitäten von Bromkalium abschieden. Beständigere oder gar krystallinische Verbindungen wurden nicht erhalten. Jod wirkt auf den Kohlenwasserstoff beim Erwärmen

unter stetiger Jodwasserstoffentwicklung ein. Die Reactionsprodukte repräsentiren eine braune, harzartige, jodhaltige Substanz und ein Oel, von dem der grösste Theil zwischen 90° und 120° und ein geringerer von 120° Antheil bis 140° überging. Brom reagirte mit der letzten Fraction bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bromwasserstoffabscheidung und lieferte ein weisses, krystallinisches Substitutionsprodukt, welches in Chloroform und Alkohol löslich war, bei 220° schmolz und durchrauchende Salpetersäure nitriert wurde. Der bei $90-140^{\circ}$ siedende Rest oxydirte sich (beim Erwärmen auf einem Wasserbade) unter dem Einflusse einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung langsam beinahe ausschliesslich zu Kohlensäure und Wasser. Da ein Uebergang nicht ausführbar erschien, versuchte Hr. Wreden diese Umwandung dadurch, dass er den Kohlenwasserstoff, nach der Verfahrungsweise von Behr und van Dorp, in Dampfform auf schwach geglühtes Bleioxyd einwirken liess, zu bewerkstelligen. Es ging aber dabei eine complicirte Reaction vor und es gelang nicht die Anwesenheit des Isoxylols unter den Reactionsprodukten zu constatiren. Käufliche (mit 1 Vol. Wasser verdünnte) Salpetersäure, Chromsäure, in essigsaurer oder wässriger Lösung und ein Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure oxydiren den Kohlenwasserstoff unter Zersplitterung des Moleküls.

Die Hydrogenisation des Toluols, unter den Versuchsbedingungen von Berthelot (0.6 Cm. des Kohlenwasserstoffes wurden auf 280° 48 Stunden lang mit 20 Cm. bei 0° rauchender Jodwasserstoffsäure erwärmt), lieferte einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_7H_{14} , welcher beinahe vollständig von 94 bis 100° überging, die Dampfdichte 3.36 (berechnet 3.38), bei 0° das spec. Gew. 0.772 und bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) 0.758 hatte. Der auf diese Weise als Hexahydrotoluol charakterisirte Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, leicht bewegliches, flüchtiges Liquidum von einem an Hexahydroisoxylol erinnernden Geruch. Von Salpeterschwefelsäure wurde er bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, beim Erwärmen aber zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Endlich beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° (48 Stunden) derivirte eine Verbindung, welche unter 80° überging und sich gegen rauchende Salpetersäure bei 0° indifferent verhielt. Nachdem sie jedoch bei Zimmertemperatur mit der Säure längere Zeit gestanden, wurde Nitrobenzol erhalten. —

Aus diesen Versuchsergebnissen kann, nach der Meinung des Hrn. Wreden, die Unfähigkeit des Benzols und seiner Homologen mehr als 6 Atome Wasserstoff zu addiren und die Existenz einer besonderen Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Zusammensetzung durch C_nH_{2n} ausgedrückt wird und welche ebenso, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe, einen geschlossenen Ring, aber nur aus einfachgebundenen Kohlenatomen, bilden, gefolgert werden. Er

glaubt auch durch seine Experimente bewiesen zu haben, dass diese Kohlenwasserstoffe, ebenso wie die Homologen des Methans, nicht im Stande sind in Reactionen der directen Verbindung zu treten und sich, wie jene, durch eine Beständigkeit gegenüber den Reagentien und durch Geneigtheit in complicirte Reactionen einzugehen, auszuzeichnen. Andererseits weist Hr. Wreden auf ihr verhältnissmässig grosses spec. Gewicht und auf ihre Fähigkeit leicht in Verbindungen, welche den normalen Benzolring enthalten, überzugehen, also auf Eigenschaften, die zwischen ihnen und ihren Isomeren eine scharfe Grenze ziehen, hin.

Hr. F. Wreden spricht eine Vermuthung bezüglich der Structur der Camphersäuren aus. Dem Umstande, dass bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der rechten Camphersäure, Camphophon $C_9H_{14}O$, welches nach Kachler ein Hydrobenzolderivat mit dem Radical Aethyl in der Seitenkette ist, erhalten wird und dass Mointessier aus dem Kupfersalz dieser Säure zu einem mit Tetrahydroisoxylol isomeren Kohlenwasserstoff gelangt war, Rücksicht tragend neigt er sich zu der Annahme hin, Tetrahydroisoxylol bilde sich nicht direct aus der rechten Camphersäure, sondern verdanke sein Entstehen einer anderen, in welche sich die erste, vor dem Uebergange in den Kohlenwasserstoff, isomerisirt. Als den aus der

rechten Camphersäure, welcher er die Formel C_6H_9 $\begin{matrix} \nearrow CH_2, CH_3 \\ \searrow (CO, OH)_2 \end{matrix}$

beilegt, ohne Umgruppierung entstehenden Kohlenwasserstoff, also als Tetrahydroaethylbenzol, bezeichnet Hr. Wreden den von Mointessier erhaltenen. Er beschäftigt sich jetzt mit Experimenten, welche über die Structur dieses Kohlenwasserstoffes Aufschluss geben können und interpretirt die Isomerisation der rechten Camphersäure durch die Annahme, die Aethylgruppe verwandle sich in zwei Methylgruppen, weshalb der optisch inactiven Säure die Constitution C_6H_8 $\begin{matrix} \nearrow (CH_3)_2 \\ \searrow (COOH)_2 \end{matrix}$ zukommt. Wenn eine solche Anschauungsweise sich als eine richtige erweisen würde, so könnte, wie Hr. Wreden meint, auch der Uebergang des gewöhnlichen Camphers, welcher wahrscheinlich die normale Propylgruppe enthält, in die gewöhnliche Camphersäure in analoger Weise aufgefasst werden.

Ihr Correspondent macht eine vorläufige Mittheilung über einen Alkohol welchen er durch Zusammenbringen von Acrolein mit Zinkäethyl erhalten hat. Die ausgeführten Analysen des Alkohols und seines Essigsäureresters, wie auch die Eigenschaft dieser Verbindungen 1 Mol. Brom zu addiren, führen zu der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$.