

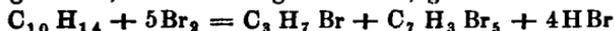
hat man für Brompikrotoxid  $C_{15}H_{15}BrO_6$  und für Pikrotoxidhydrat  $C_{15}H_{16}O_6, H_2O$  entsprechend den beiden oben beschriebenen Verbindungen. Lässt man Pikrotoxidhydrat eine Stunde lang mit Acetylchlorür kochen, so entweicht Chlorwasserstoff, und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chlorürs bleibt eine harzige Masse, welche mit kochendem Alkohol behandelt, eine Substanz von den Eigenschaften des Pikrotoxids zurücklässt, während aus der Lösung beim Erkalten glänzende Blättchen eines bei  $202^\circ$  schmelzenden Diacetylderivats des Pikrotoxidhydrats  $(C_{15}H_{16}(C_2H_3O)_2O_7)$  auskrystallisiren. Die bei der Bereitung des Pikrotoxids, mittelst Einwirkung von Salzsäure auf in Aether suspendirtes Pikrotoxin, in der ätherischen Lösung verbleibende Substanz scheint ebenralls Pikrotoxidhydrat zu sein. — Bei Einwirkung von Brom auf eine heiss gesättigte wässrige Pikrotoxinlösung entstehen dieselben zwei Produkte, welche aus der Suspension in Aether erhalten wurden. Aus der vom ausgeschiedenen Bromderivat heiss abfiltrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das Pikrotoxidhydrat.

An den südwestlich von Padua sich hinziehenden Euganeischen Hügeln entspringen mehrere Thermalquellen, von welchen die nördlich gelegenen eine Temperatur von  $30-40^\circ$ , die südlicheren eine solche von  $80-90^\circ$  zeigen. G. Bizio theilt die Analyse von fünf dieser Quellen mit; es ergaben dieselben nichts besonders Bemerkenswerthes, oder etwa die medizinischen Wirkungen dieser Quellen Erklärendes. Geringe Mengen von Brom, Jod, Lithium und von Borsäure wurden nachgewiesen. Die Wasser besitzen schwach bituminösen Geruch und bei der Analyse zweier Quellengase wurden 3.8 und 11.9 Volumprocente Kohlenwasserstoff (als Methan berechnet) gefunden, während die Kohlensäure etwa  $\frac{1}{2}$  mehr beträgt. Auch die Analyse eines zu Schlambädern dienenden Absatzes wird mitge heilt.

286. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 12./24. Mai 1877.

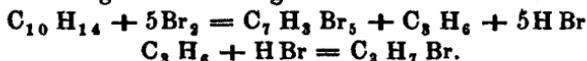
Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft  
am 5./17. Mai 1877.

Hr. A. Butlerow berichtet 1) für Hrn. G. Gustavson über Fortsetzung der in der vorigen Correspondenz besprochenen Untersuchungen, welche die Einwirkung von Aluminiumbromid haltigem Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe zum Gegenstande haben. Cymol (aus der Fabrik von Kahlbaum; Siedep.  $174-175^\circ$ ) zerfällt, wenn es zum überschüssigen Brom, in welchem etwas Aluminiumbromid gelöst ist, bei  $0^\circ$  hinzugesetzt wird, gemäss der Gleichung:



in Pentabromtoluol (krystallisirt aus warmem Benzol in langen

elastischen Nadeln; schmilzt bei 282—283° und sublimirt in krystallinischen Formen, welche denen des  $C_6 Br_6$  sehr ähneln) und Isopropylbromür. Die Reaction verläuft quantitativ<sup>1)</sup> und kann, nach der Ansicht des Autors, auf zweierlei Weise interpretirt werden. Setzt man voraus, dass das zu diesen Untersuchungen dienende Cymol Isopropyltoluol ist, so wird sein Zerfallen in Pentabromtoluol und Isopropylbromür leicht begreiflich. Wenn man aber der sehr verbreiteten Ansicht über die Structur des Cymols, nach welcher dasselbe die Primärpropylverbindung sein soll, beipflichtet, so kann der Zersetzungsprocess durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



Diese letzte Auffassungsweise stützt sich zwar auf einige Analogien, nämlich auf die Zersetzung des Pentachlorthymols durch Hitze in Propylen und eine Verbindung von der Zusammensetzung des Tetrachlorkresols und des Thymols beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, in Propylen und den Phosphorsäurerester des Metakresols, aber es muss darauf Rücksicht genommen werden, dass, während diese Zersetzungsprocesse bei hoher Temperatur vor sich gehen, die Entstehung von Pentabromtoluol und Isopropylbromür aus Cymol bei 0° stattfindet und dass dabei  $C_3 H_6 Br_2$  nicht gebildet wird, obwohl freies Brom zugegen ist. Hr. Gustavson hofft durch weiteres Studium die besprochene Reaction aufzuklären und spricht die Absicht aus, Terpene und Cymole verschiedenen Ursprungs der Einwirkung des Broms mit Aluminiumbromid zu unterwerfen.

2) für die HH. Flawitzky und P. Kriloff über Valerylene aus den Amylenen des Gährungsamylalkohols. Ebenso wie Hr. Eltekoff, dessen Versuchsergebnisse ihnen nicht bekannt sein konnten, haben diese Herren aus dem Gemisch der Pentylene, welche das Gährungsamyljodür liefert, indem sie die Bromverbindungen derselben mit alkoholischer Kalilauge auf einem Wasserbade in mit einem Rückflusskühler versehenem Kolben erwärmten, das Isopropylacetylen von Bruylants erhalten. Nach ihren Beobachtungen liegt der Siedepunkt des letzteren bei 28—30° und nicht bei 35°, wie Bruylants und Eltekoff angeben. Trimethyläthylenbromür liefert unter den gleichen Bedingungen hauptsächlich Monobromamylum und nur in geringer Menge einen Kohlenwasserstoff, der weder Silber-, noch Kupferverbindungen zu bilden vermag. Dieses Valerylen siedet beinahe um 10° niedriger, als das bei 44° siedende Valerylen von Reboul.

Hr. W. Markownikoff theilt Näheres über das Anhydrid der

<sup>1)</sup> 7 Gr. Cymol mit 70 Gr. Br. behandelt, lieferten 24.8 Pentabromtoluol (die Theorie verlangt 25.8 Gr.) und 4 Gr.  $C_3 H_7 Br$  (Theorie 6.4); 8 Gr. Cymol zu 60 Gr. Br. hinzugesetzt, gaben 27.5 (statt 29) Pentabromtoluol und 4.5 (statt 7.5) Isopropylbromür.

normalen Pyroweinsäure mit. Die ergiebigste Darstellungsweise desselben beruht auf der Einwirkung einer ätherischen Chloracetylösung auf pyroweinsaures Silber. Die Reaction geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; um sich aber in der Erschöpfung derselben zu überzeugen, wurde das Reactionsgemisch zuletzt erwärmt. Die Reindarstellung des Anhydrids ist sehr mühsam, da es verschiedene Lösungsmittel sehr hartnäckig zurückhält. So geht es z. B. mit Essigsäureanhydrid in eine Verbindung ein, welche in zolllangen Nadeln krystallisirt. In reinem Zustande stellt das Anhydrid weisse, dünne Nadeln vor; ist leicht in Essigsäureanhydrid, schwer in kaltem Aether, etwas leichter in siedendem löslich; wird vom absoluten Alkohol bei gelindem Erwärmen leicht aufgenommen und scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung unverändert aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 56—57°. Die geschmolzene Substanz erstarrt zu einer trüben, amorphen Masse, welche bei 36° schmilzt; bringt man aber einen Krystall des Anhydrids mit ihr in Berührung, so entsteht eine strahlig krystallinische Masse von dem ursprünglichen Schmelzpunkt. In kaltem Wasser löst sich das Anhydrid langsam auf; beim Erwärmen schmilzt es zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche in dem Wasser untersinkt und dann leicht in Lösung übergeht. Beim Erwärmen entwickelt es weisse Dämpfe und siedet, unter theilweiser Zersetzung, zwischen 282—287°. Wird es längere Zeit mit absolutem Alkohol in Berührung gelassen, so entsteht das saure pyroweinsaure Aethyl, ein dickflüssiges, sauer reagirendes Liquidum, welches in Wasser unlöslich ist. Das Anhydrid kann auch aus der Säure direct, aber nicht in reinem Zustande, erhalten werden. Wird die normale Brenzweinsäure schnell und stark erhitzt, so geht sie bei circa 290°<sup>1)</sup> scheinbar unverändert über. Bei einer langsamen Rectification zeigt sie aber ein anderes Verhalten. Erhitzt man sie vorsichtig, so geht bei 220° Wasser über, bei 275° beginnt das Destillat zu erstarren und bei verstärktem Feuer destillirt beinahe die Hälfte der ursprünglichen Quantität zwischen 282—285° über. Bei zwei darauf folgenden Rectificationen kochte die Flüssigkeit bei 280° auf und ging grösstentheils gegen 289° über. Das Destillat, dessen Schmelzpunkt in verschiedenen Fällen zwischen 80 und 85° schwankt, erwies sich als ein Gemenge der Säure mit dem Anhydride. Nicht bessere Resultate lieferte eine Rectification der Säure über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: zu Anfang der Destillation ging beinahe reines Wasser und erst am Ende bei sehr starkem Erhitzen etwas Anhydrid über.

Hr. W. Markownikoff verliert eine vorläufige Notiz über zwei in seinem Laboratorium unternommene Arbeiten:

<sup>1)</sup> Hr. Markownikoff bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass die frühere Angabe des Siedepunkts 215° (diese Berichte IX, 1440) auf einer falschen Beobachtung beruht und dass alle im Laufe dieser Untersuchung ausgeführten Siedepunktbestimmungen nur als annähernde angesehen werden müssen.

1) Nach den Untersuchungen des Hrn. Krestownikoff wird das salzsaure Acrolein von Geuther durch Salpetersäure zu  $\beta$ -Chlorpropionsäure oxydirt und ist daher nichts anderes, als der dieser Säure entsprechende Aldehyd. Hr. Krestownikoff hofft, diese Säure werde sich als ein vortheilhaftes Material zur Darstellung der Acrylsäure, welche er hinsichtlich ihrer Polymerisationsfähigkeit studiren will, erweisen.

2) Hr. Woronzoff hat die Dipropoxalsäure, in der Absicht ihre Zersetzungsprodukte kennen zu lernen, dargestellt.

Hr. M. Kaschirsky macht eine vorläufige Mittheilung über Einwirkung einiger Metalloxyde auf Glycolchlorhydrin. Nach seiner Ansicht weisen viele Reactionen auf die Möglichkeit einer Isomerisation der Alkylenoxyde in die entsprechenden Aldehyde und Ketone hin. Darin glaubt er z. B. die Ursache der Aldehydentstehung in der bekannten Reaction Wurtz's, welche in der Einwirkung von  $ZnCl_2$  auf Aethylen und Propylenglycol besteht, suchen zu müssen. Nach einem vergeblichen Streben die Bedingungen einer directen Isomerisation des Aethylenoxyds aufzufinden, ging Hr. Kaschirsky zu dem Studium des Verhaltens verschiedener Metalloxyde gegenüber dem  $C_2H_4(OH)Cl$  über. Dabei stellte es sich heraus, dass eine Destillation des Glycolchlorhydrins über  $ZnO$  und  $PbO$  Acetaldehyd liefert. Die Reaction verläuft äusserst schwer und wird unter diesen Bedingungen bei weitem nicht erschöpft. Von der Voraussetzung ausgehend, die hier statt habende Aldehydentstehung werde nicht sowohl durch die Natur der Oxyde, als vielmehr durch die hohe Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, bedingt, liess Hr. Kaschirsky  $C_2H_4(OH)Cl$  auf  $KHO$  bei  $160-180^\circ$  einwirken. Der Versuch lehrte aber, dass in diesem Falle ausschliesslich Aethylenoxyd entsteht, so dass die Lösung dieses Problems bis auf neue Experimente, welche der Autor auszuführen gedenkt, verschoben werden muss.

Hr. Lissenko interpretirt die Erscheinungen der Wärmeentwicklung bei der Methanbildung und der Wärmeabsorption bei der Entstehung von Aethylen und Acetylen durch die Betrachtung, dass mit wachsender Anzahl der Kohlenatomen in Molekülen deren Wasserstoffgehalt gleich bleibt ( $CH_4, C_2H_4, 2[C_2H_2]$ ), die Wärmemenge, welche auf die Disgregation des Kohlenstoffes verwendet wird, zunehmen muss. Hieraus folge, dass Methan und die anderen gesättigten Kohlenwasserstoffe, als solche, bei deren Entstehung Wärme frei wird, bei der Verbrennung weniger Wärme entwickeln müssen, als die Elemente, aus welchen sie zusammengesetzt sind, in freiem Zustande, oder mit anderen Worten, dass das berechnete Wärmeentwickelungsvermögen derselben grösser sein muss, als das, welches beobachtet wird; während bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen das Umgekehrte statthaben muss. Da nun die Experimente Deville's dar-

thun, dass das wirkliche Wärmeentwickelungsvermögen verschiedener Sorten des Mineralöls geringer als das berechnete ist, so folgt hieraus, nach der Ansicht des Hrn. Lissenko, dass das Mineralöl aus Kohlenwasserstoffen der Reihe  $C_n H_{2n}$ , welchen in einigen Fällen (Mineralöl aus Baku), der Sättigung sehr nahe stehende ungesättigte Kohlenwasserstoffe möglicher Weise beigemengt sein können, zusammengesetzt ist.

Hr. Borodin zeigt eine Modification seines Apparats zur Bestimmung von Harnstoff (diese Berichte IX, 1029) vor.

Hr. N. Sokoloff hat beobachtet, dass bei der Oxydation der Körpertheile auf nassem Wege die organischen Substanzen nicht vollständig zerstört werden und einen Theil des gesuchten Giftes zurückhalten. Deshalb sei es bei quantitativen Giftbestimmungen in Vergiftungsfällen rathsam, nach dem Behandeln der Eingeweide mit  $ClO_3K$  und  $HCl$ , die Flüssigkeit einzudampfen und den trockenen Rückstand mit Salpeter oder  $ClO_3K$  vorsichtig zu glühen.

Hr. N. Menshutkin giebt für Hrn. Kern eine neue Bestimmungsmethode von Mangan in manganhaltigen Eisenerzen.

## 287. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 187, Heft 1).

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg:

38. Bonné, Julius. Ueber Benzoylacetessigester. S. 1.

39. Ehrlich, Franz Louis. Ueber Benzylacetessigester. S. 11.

40. Zeidler, Franz. Ueber Allylacetessigester und seine Derivate. S. 80.

Horstmann, A. Ueber ein Dissociationsproblem. S. 48.

Perrenoud, P. Ueber Metanetholcampher (erste Mittheilung). S. 68.

Derselbe. Modification der V. Meyer'schen Methode zur Dampfdichtebestimmung bei niedrigeren Temperaturen. S. 77.

Untersuchungen über einige Harnsedimente, mitgetheilt von B. Tollens:

I. Stein, C. Ueber Sedimente von Phosphaten in alkalischem Harn. S. 79.

II. Niemann, A. Beiträge zur Lehre von der Cystinurie beim Menschen. S. 101.

Claesson, Peter. Ueber Thioglycolsäure. S. 118.

Lieben, Ad. und Janecek, G. Ueber normalen Hexylalkohol und normale Oenanthylsäure. S. 126.

### II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 224, Heft 3.)

Michaelis, W. Zur Werthstellung des Cementes. (Fortsetzung.) S. 287.

Godfrey und Howson's Pudelofen. S. 292.

Fischer, Ferd. Büssing's Trockensapparat für Bleiweiss. S. 298.

Capitaine, F. Continuirlicher Schmelzofen für chemische und metallurgische Zwecke. S. 295.

Baye's Waschapparat für Phosphate. S. 297.