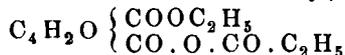


säureäther bei Digestion auf dem Wasserbade weiss wird. Das Filtrat krystallisirt nech dem Eindampfen zu einer bei 87° schmelzenden Substanz, welche die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_7$ (isomer mit dem bei 110° schmelzenden mekonsauren Diäthyl) und die Constitution



besitzt. Auch aus der Gallussäure erhielten sie eine entsprechende Verbindung.

Endlich stellt Hr. J. Thomsen die Resultate seiner Untersuchungen über die Lösungswärme der Nitrate, Sulfate, Dithionate und einiger anderer Salze zusammen.

Berlin, 15. März 1878.

128. G. Wagner, aus St. Petersburg, im Februar 1878.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft
am 2./14. Februar 1878.

Vor etwa $2\frac{1}{2}$ Jahren hat Hr. A. Saytzeff, in Gemeinschaft mit ihrem Correspondenten eine Arbeit publicirt, welche den Zweck hatte, zu entscheiden, ob das Jodür des Diäthylcarbinols identisch oder isomer mit der Jodwasserstoffverbindung des aus dem in Rede stehenden Jodanhydrid mittelst weingeistiger Kalilauge erhaltenen Amylens ist. In dieser Absicht haben sie ein vergleichendes Studium dieser Verbindungen, wie auch der correspondirenden Chlorüre und Alkohole mitsammt den Oxydationsprodukten der letzteren, angestellt. Die damals erzielten Resultate wiesen auf eine Isomerie der fraglichen Verbindungen hin. Jetzt hat Hr. Saytzeff diese Untersuchung weitergeführt und die Capronsäuren, welche er mittelst der Cyanverbindungen aus beiden Jodüren hergestellt hat, mit einander verglichen. Schon in der Einwirkung einer weingeistigen Cyankaliumlösung auf die in Rede stehende Jodanhydride zeigte sich ein scharfer Unterschied. Während nämlich Diäthylcarbinoljodür bereits beim Erwärmen in mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf einem Wasserbade mit CNK reagirte, erheischte die Darstellung der Cyanverbindung des jodwasserstoffsäuren Amylens ein 48 stündiges Erhitzen auf $110-120^{\circ}$ in zugeschmolzenen Röhren. Eine Verschiedenheit ist auch den physikalischen Eigenschaften der Säuren und ihrer Aethyl-ester nicht abzusprechen. Diäthyllessigsäure (aus Diäthylcarbinoljodür) siedet bei 190° [756.5 Mm. bei 0°] ¹⁾ und hat bei 0° eine Dichte von

¹⁾ Schnapp fand den Siedepunkt der Diäthyllessigsäure bei $195-197^{\circ}$ liegend. Hr. Saytzeff meint den Grund dieser Nichtübereinstimmung seiner Beobachtung mit denjenigen Schnapp's darin suchen zu müssen, dass Schnapp's Angaben sich auf eine nicht absolut reine Substanz beziehen.

0.9355, bei 18° (auf Wasser bei 0° bezogen = 0.9196. Ihr Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 18° ist = 0.00095. Der Siedepunkt der Methylpropylelessigsäure (aus Jodwasserstoffamylen) liegt bei 193° (748 Mm. bei 0°); ihre Dichte ist bei denselben Temperaturen = 0.9414 und 0.9279; Ausdehnungscoefficient = 0.00080. Die Säuren sind farblose, selbst beim starken Abkühlen nicht fettwerdende, in Wasser sehr wenig lösliche, ziemlich angenehm nur wenig an die gewöhnliche Capronsäure erinnernd riechende Flüssigkeiten. Die Methylester sind farblose Flüssigkeiten von angenehmen Geruch und unlöslich in Wasser. Unter 751.4 Mm. Druck (reducirt auf 0°) siedet der Diäthylelessigsäureäthylester bei 151° , während methylpropylelessigsäures Aethyl bei 153° übergeht. Die Dichte des ersten Aethers ist bei 0° = 0.8826, bei 18° (auf Wasser bei 0° bezogen) = 0.8686; sein Ausdehnungscoefficient ist = 0.00089; die Dichte des zuletzt erwähnten Esters ist bei denselben Temperaturen = 0.8816 und 0.8670, während sein Ausdehnungscoefficient = 0.00092 ist. Noch deutlicher tritt die Isomerie beider Säuren aus dem Studium ihrer Salze hervor. Die Silbersalze krystallisiren aus heissgesättigten, wässerigen Lösungen in glänzenden Nadeln; jedoch sind die Nadeln des methylpropylelessigsäuren Silbers kürzer und weniger glänzend als diejenigen der ersten Säure, welche in trockenem Zustande dem Asbest sehr ähnlich sind. Das in Rede stehende Salz der Diäthylelessigsäure ist in der Kälte schwerer löslich, als dasjenige der isomeren Säure, während bei 100° ein umgekehrtes Verhalten sich darthut: 1 Theil diäthylelessigsäuren Silbers verlangt nämlich bei 100° — 131 Theile und bei 20° — 209.4 Theile Wasser, während zur Auflösung des methylpropylelessigsäuren Silbers bei 100° — 111.8 und bei 20° — 218.6 Theile Wasser erforderlich sind. Die Bariumsalze werden von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen. Während aber diäthylelessigsäures Barium aus Wasser in krystallinischen Krusten und aus Alkohol in bisweilen zu kugeligen Aggregaten von stahlförmiger Structur vereinigten Nadeln krystallisirt, scheidet sich das Bariumsalz der Methylpropylelessigsäure aus beiden Lösungen als ein dickflüssiger Syrup, welcher beim Aufbewahren in dem Exsiccator zu einer gummiartigen Masse erstarrt, aus. Diäthylelessigsäures Calcium scheidet sich aus Wasser und Alkohol, in denen es leicht löslich ist, wobei die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, als eine durchsichtige, gummiartige Masse aus. Methylpropylelessigsäures Calcium wurde aus wässriger Lösung in der Form eines dickflüssigen Syrups, der jedoch beim Aufbewahren in dem Exsiccator nach und nach zu einer krystallinischen Masse erstarrte, erhalten. Das Salz ist leichter in kaltem, als in heissem Wasser löslich: eine kaltgesättigte Lösung erstarrte beim Erwärmen auf einem Wasserbade zu einer halbdurchsichtigen Gallerte. Das Salz ist auch in Alkohol ziemlich löslich und krystallisirt bei langsamer

Verdunstung desselben in kurzen, glänzenden Prismen. Diäthyllessigsäures Blei schießt aus der wässerigen Lösung in prismatischen, zu in einigen Fällen zolllangen Büscheln vereinigten Krystallen an. Unter den langen Krystallen kommen übrigens auch kurze Nadeln vor. Die Krystalle sind sehr weich und leicht schmelzbar, dass sie schon beim Abschaben von den Wänden der Krystallisationschale schmelzen. Diese Leichtschmelzbarkeit kann nicht der Zerfliesslichkeit bei Luftzutritt zugeschrieben werden, da das Salz ziemlich schwer in Wasser löslich ist. Methylpropylelessigsäures Blei scheidet sich beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung im Exsiccator in dünnen prismatischen, zuweilen 2 Zoll langen Krystallen aus. Die Krystalle vereinigen sich auch zu Büscheln; die einzelnen langen Nadeln treten hier jedoch deutlicher hervor, als in dem vorhergehenden Falle. Die Krystalle sind sehr weich und noch leichter schmelzbar, als diäthyllessigsäures Blei. Die Bleisalze beider Säuren enthalten Wasser, welches erst nach andauerndem Erhitzen auf 160° , wobei die Salze eine Zersetzung erleiden, verloren geht. Methylpropylelessigsäures Blei scheint $5\text{H}_2\text{O}$ zu enthalten. Diäthyllessigsäures Zink krystallisirt aus Wasser in prismatischen, zu Büscheln vereinigten Krystallen. Nicht selten werden einzelne, prismatische, 5 Mm. lange Krystalle mit zugespitzten Enden erhalten. Methylpropylelessigsäures Zink scheidet sich aus wässriger Lösung in Warzen, von nicht mehr als 0.5 Mm. im Durchmesser, und kleinen, dicht aneinander gewachsenen, büschelartigen Aggregaten aus. Die Zinksalze beider Säuren sind in kaltem Wasser leichter löslich, als in heissem und werden auch vom Alkohol aufgenommen. Sie schmelzen schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Von den übrigen hergestellten Salzen mögen noch die Eisenoxysalze erwähnt werden. Das Salz der Diäthyllessigsäure ist ein gelber Niederschlag, welcher beim Hinzusetzen von Fe_2Cl_6 zu dem Ammoniumsalz niederfällt und im überschüssigen Eisenchlorid unlöslich ist. Dasjenige der Methylpropylelessigsäure stellt hingegen einen fleischrothen Niederschlag vor, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Hr. Pawlow hat durch Behandeln des Dimethylisopropylcarbinoljodürs mit weingeistigem Kali Tetramethyläthylen (Siedepunkt 73°) erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff verbindet sich energisch mit Br und giebt eine feste Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$, welche sehr leicht im Aether, etwas schwerer in Alkohol und Benzol löslich ist. Aus Aether krystallisirt sie in gut ausgeprägten, langen Nadeln, schmilzt, sich theilweise zersetzend gegen 140° , sublimirt darüber hinauf erhitzt, und destillirt alsdann sich stark zersetzend. Die Jodwasserstoffverbindung des neuen Hexylens siedet bei 140° und wird bei -22° fest; das Chlorwasserstoffadditionsprodukt geht bei 112° über und erstarrt bei -14° zu einer krystallinischen Masse. Unter dem Einflusse 10 pro-

centiger Chromsäurelösung wird der Kohlenwasserstoff ausschliesslich zu Aceton oxydirt. Eine Behandlung des Bromürs mit Silbernitrat und Verseifung des entstandenen Esters mit Baryt lieferte ein krystallisches Produkt, welches schwer von kaltem, leicht von heissem Wasser aufgenommen wird, und nach dem Erkalten der Lösung in derselben Form, wie das Hydrat des aus Aceton entstehenden Pinakons krystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 46.3° und bei derselben Temperatur liegt auch, wie Hr. Pawlow gefunden der Schmelzpunkt des Pinakonhydrats. Diese Ergebnisse geben Veranlassung das Pinakon aus Aceton für Tetramethyläthylenglycol zu halten. Beim Auflösen des Tetramethyläthylens in Schwefelsäure (2 Vol. $\text{SO}_4 \text{H}_2$ auf je 1 Volum H_2O) bei 0° und darauf folgendem Erhitzen der Lösung auf 60° ist dem Autor Dihexylen herzustellen gelungen.

Hr. Stempnewsky theilt mit, dass er Schwefelsäure- und Iseithionsäureäthylester durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silber-salze der erwähnten Säuren hergestellt hat. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind durchaus von denjenigen des von Fräulein Mazurowsky bereiteten Esters (Journ. f. p. Chem. 13, 158) verschieden.

Die HH. Beilstein und Kurbatoff geben an, dass bei Einwirkung von KHS auf $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$ (Schmelzpunkt 38°) $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{HS}$ (Schmelzpunkt 17.1°) erhalten. Unter dem Einflusse von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ entsteht aus $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{HS}$, welches bei $212\text{--}213^{\circ}$ schmilzt, das bei 147° schmelzende $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_3$; letztere Veroindung giebt mit HNO_3 — $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{ClS}$ (Schmelzpunkt 103.5°).

Hr. Hemilian berichtet über Synthesen des Diphenylenphenylmethans und des Diphenyltolylmethans. (Diese Berichte X, 202).

Hr. Kuleschoff hat im Laboratorium des petrowskyschen landwirthschaftlichen Instituts die Grundlagen, auf welchen die von Hehner zur Unterscheidung der echten Butter von gefälschter gegebenen Methode basirt, einer Prüfung unterworfen. Ebenso wie Kretzschmar (diese Berichte X, 2091), hat auch er sich von der Anwendbarkeit dieser Methode, zugleich aber auch davon überzeugt, dass der Maximalgehalt echter Butter an in Wasser unlöslichen Fettsäuren von Hehner zu gering angegeben ist. Die von ihm untersuchten Sorten echter Butter enthielten 87.92 bis 89.72 pCt. in Wasser unlöslicher Fettsäuren.

St. Petersburg, $\frac{19. \text{Februar}}{3. \text{März}}$ 1878.