

muss eine klare, in zwei Schichten sich theilende Flüssigkeit geben, wenn nur Chinin vorhanden war.

Hr. C. Jehn macht in einer Notiz über Butteruntersuchung nach Hehner darauf aufmerksam, dass nach seinen eigenen Untersuchungen guter und reiner Butter die Summe der nicht in Wasser löslichen Fettsäuren bis auf 89 pCt. stieg, dass daher die von Hehner gegebene Grenzzahl von 88 pCt. zu niedrig gegriffen sei und man als Grenzzahl nach dem Vorschlage von Kretzschmar die Zahl 90 pCt. setzen müsse.

Hr. E. Heintz macht in der Zeitschrift für analytische Chemie (Separatabdruck aus Bd. 17) den Vorschlag, bei der Ausmittelung der Alkaloide in gerichtlich-chemischen Analysen nach der Stas-Otto'schen Methode nicht die Alkaloide aus ihren Lösungen auszuschütteln, sondern die nach Verdunstung des Alkohols bleibenden sauren wässerigen Rückstände mit weissem Bolus, der vorher mit Salzsäure ausgekocht und dann gut ausgewaschen ist, anzurühren, im Wasserbade zu trocknen, und dann mit dem betreffenden Lösungsmittel auszuziehen u. s. w.

247. Georg Wagner, aus St. Petersburg, im April 1878.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
6./18. April 1878.

Hr. M. Kaschirsky theilt über „Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromanhydride der Monobromsäuren der α -Reihe“ mit. In der Absicht, den Mechanismus der von Winogradoff studirten Reaction zinkorganischer Verbindungen auf Bromacetylbromür (dies. Berichte X, 407), welche bekanntlich vollkommen unerwartete Resultate geliefert hat, aufzuklären, unternahm Hr. Kaschirsky eine Untersuchung des Verhaltens von Zinkmethyl gegenüber den Bromanhydriden der höheren Homologen der Bromessigsäure¹⁾. Durch Zusammenbringen von Zinkmethyl mit α -Brompropionylbromür (destillirt ohne sich zu zersetzen bei 155°) wurde ein Hexylalkohol erhalten, der bei 118—119° siedete und unter —25° fest wurde. Das aus ihm dargestellte Chlorür ging gegen 112° über und erstarrte bei —2°. Der Siedepunkt des Jodanhydrids wurde bei circa 140°, der Gefrierpunkt bei —3° gefunden. Das correspondirende Hexylen destillirte zwischen 72—74° und ging mit Brom in eine feste, bei 169° schmelzende Verbindung ein. Die Oxydation des Alkohols lieferte Aceton und Essigsäure. Diese Er-

¹⁾ Die nachstehenden Bromanhydride der Monobromsäuren wurden durch Einwirkung von Br auf die Bromanhydride der entsprechenden Säuren bei 100° in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Ihre Zugehörigkeit in die α -Reihe wurde durch Ueberführung in Brom- und Oxyssäuren controlirt.

gebnisse zwingen in dem in Rede stehendem Alkohol Dimethylisopropylcarbinol anzuerkennen. Einige Verschiedenheiten in den Eigenschaften des Derivats dieses Alkohols mit den kürzlich von Pawloff (diese Berichte XI, 513) beschriebenen Eigenschaften der Derivate des Dimethylisopropylcarbinols hat Hr. Kaschirsky durch ein Studium der letzteren, welche er aus dem ihm von Hrn. Pawloff zur Verfügung gestellten Tetramethyläthylen hergestellt, beseitigt.

Als Produkt der Einwirkung von Zinkmethyl auf α -Bromisobutyrylbromür, welches unverändert bei 162—163° übergeht, wurde Pentamethyläthol erhalten.

Das Bromanhydrid der normalen α -Brombuttersäure (Siedep. 173°) lieferte unter dem Einflusse von $Zn(CH_3)_2$ gleichfalls einen Heptylalkohol. Derselbe siedete bei 138—140°, hatte einen charakteristischen campherartigen und zugleich an Schimmel erinnernden Geruch, wurde selbst bei -30° nicht fest, gab ein Chlorür von dem Siedepunkte 135—138° und ein bei 145—147° übergehendes und sich dabei ziemlich zersetzendes Jodür. Die beiden letzteren Verbindungen waren bei -15° nicht zum Erstarren zu bringen. Das dem Alkohol correspondirende Heptylen destillirte bei 92—95° und bildete mit Brom eine flüssige Verbindung. Unter dem Einflusse oxydirender Agentien gab der Alkohol Aceton, wahrscheinlich Methyläthylketon und Essigsäure. Diese Ergebnisse stellen die Wahl zwischen zwei Formeln für den Alkohol frei: entweder ist derselbe Dimethylbutylcarbinol



oder Methyläthylisopropylcarbinol



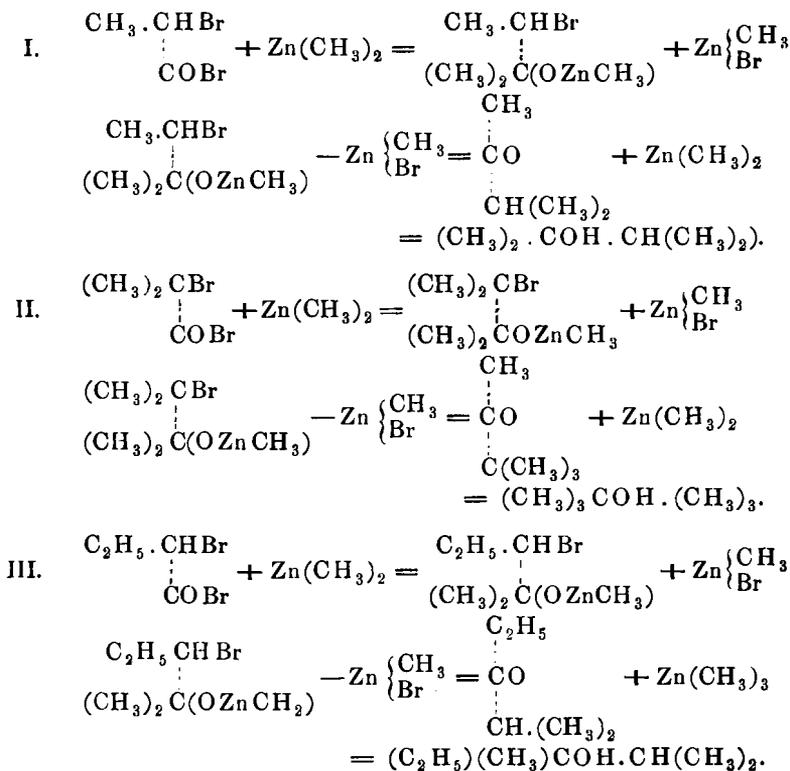
Der Autor giebt jedoch, auf einige Analogien in den Siedepunkten sich berufend, der zuletzt angeführten Formel den Vorzug und erklärt die grosse Differenz in den Siedepunkten dieses Alkohols und des von Pawloff (diese Berichte IX, 1311) gleichfalls als Methyläthylisopropylcarbinol beschriebenen Produkts (Siedep. 124—127°) successiver Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkäthyl auf Isobutyrylchlorid durch die Annahme, die Angaben von Pawloff bezögen sich auf ein Gemisch dieses Alkohols mit Dimethylisopropylcarbinol.

Die Entstehung tertiärer Alkohole in den besprochenen Fällen im Gegensatze zu der Bildung secundärer Alkohole in der Reaction zinkorganischer Verbindungen auf Bromacetyl bromür widerspricht nicht nur, nach Kaschirsky's Meinung, der von ihm vorgeschlagenen Interpretation des Mechanismus der besagten Reaction (diese Ber. X, 408), sondern bestätigt im Gegentheil deren Richtigkeit. Nach seiner Vorstellungsweise führt die erste Phase der in Rede stehenden Reactionen, die von der allgemeinen Richtung, nach welcher die Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Chloranhydride der Säuren verläuft,

nicht abweicht, die Bildung von Glycolderivaten, welche unter den Reactionsbedingungen in Aldehyde oder Ketone und $Zn \left\{ \begin{smallmatrix} CH_3 \\ Br \end{smallmatrix} \right.$ zerfallen, nach sich. Alsdann setzt er voraus, dass, wie aus Aldehyden, so auch aus Ketonen in nascirendem Zustande unter dem Einflusse zinkorganischer Verbindungen Alkohole darstellbar wären. In Fällen, wo, wie aus den Derivaten primär tertiärer Glycole, als Zwischenprodukte Aldehyde auftreten — entstünden secundäre Alkohole, in denen Ketone producirt werden — tertiäre. Nun ist es aber aus folgenden Formeln ersichtlich, dass, ausser der Bromessigsäure, die Bromanhydride aller ihrer Homologen der α -Reihe als Produkte der ersten Reactionsphase Derivate entweder secundär-tertiärer oder tertiärer Glycole

$\begin{array}{ccc} CH_2 Br & (CH_3) CH . Br & (CH_3)_2 C Br \\ | & | & | \\ (CH_3)_2 C . (O Zn CH_3) & (CH_3)_2 C (O Zn CH_3) & (CH_3)_2 C (O Zn CH_3) \end{array}$

welche in Ketone zerfallen und folglich als Endprodukte, wie nachstehende Gleichungen veranschaulichen, tertiäre Alkohole liefern müssen:



Obleich nun die Entstehung von Dimethylisopropylcarbinol aus Brompropionylbromür und von Pentamethyläthol aus Bromisobutyrylbromür in ganz einfacher Weise, ohne zu der Annahme statthabender Umgruppierung Zufucht nehmen zu müssen, erklärt werden kann, glaubt Hr. Kaschirsky dennoch, angesichts des Verlaufs der Reaction zwischen Bromacetylbroür und zinkorganischen Verbindungen und dem, nach seiner Meinung, von ihm als wahrscheinlich hingestelltem Entstehen von Methyläthylisopropylcarbinol bei Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$ auf α -Brombutyrylbromür, auch in derselben Weise, wie er es beim Bromacetylbroür gethan, auffassen zu müssen.

Hr. W. Rudneff berichtet über die Entstehungsreaction der Senföle bei Einwirkung von Jod auf aromatische zweifach substituirte Thioharnstoffe und auf die Alkylaminsalze der Alkylthiocarbaminsäuren. Er hat sich überzeugt, dass ausser den Produkten, deren Bildung bei Einwirkung von Jod auf Diphenylthioharnstoff und auf das Aethylaminsalz der Aethylthiocarbaminsäure Hofmann beobachtet hat, noch andere entstehen und dass deshalb die Gleichungen, durch welche der Letztere den Verlauf dieser Reactionen ausdrückt, der Wirklichkeit nicht vollkommen entsprechen. Es hat sich nämlich erwiesen, dass im ersten Falle ausser Phenylsenföl, jodwasserstoffsauerm Triphenylguanidin und Schwefel, deren Bildung Hofmann constatirt hat, noch jodwasserstoffsaueres Anilin folgender Gleichung gemäss entsteht:

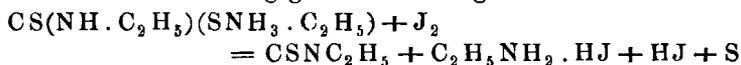
$$CS(NHC_6H_5)_2 + HJ = CSNC_6H_5 + C_6H_5NH_2 \cdot HJ$$

und deshalb die Entstehungsreaction des Senföls durch nachstehende Gleichung auszudrücken ist:



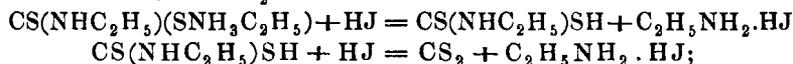
Diese Vorstellungswiese des Reactionsverlaufs wird durch die Bestimmung der verbrauchten Menge Jod bestätigt. Es wurde nämlich statt 12.45 Gr. Jod, welche die Theorie zu der durch die angeführte Gleichung ausgedrückten Umwandlung von 33.5 Gr. Diphenylthioharnstoff verlangt; 12.04 Gr. Jod verbraucht. Führt man die Reaction in weingeistiger Lösung aus, so ist die Ausbeute an Senföl, wegen der Bildung von Nebenprodukten, nicht grösser als 16 pCt., während eine in Lösung in Benzol veranstaltete Reaction mehr als 60 pCt. Senföl giebt. —

Ferner giebt Rudneff an, dass bei Einwirkung von Jod auf das Aethylaminsalz der Aethylthiocarbaminsäure Aethylsenföl, jodwasserstoffsaueres Aethylamin, S, CS_2 und Diäthylthioharnstoff entstehen und dass die von Hofmann gegebene Gleichung:

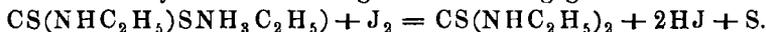


nur die erste Reactionsphase ausdrückt. Der bei der Reaction frei-

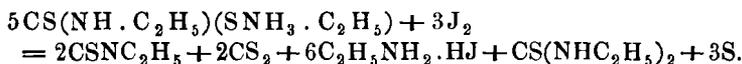
werdende Jodwasserstoff giebt nämlich mit überschüssigem thiocarbaminsäurem Salze CS_2 :



während Diäthylthioharnstoff folgender Gleichung gemäss entsteht:



Der ganze Verlauf der Reaction, welche mit trockenem krystallinischem Aethylaminsalze der Aethylthiocarbaminsäure in einer Lösung in absolutem Alkohol ausgeführt wurde, ist, wie nach der verbrauchten Menge Jod geschlossen werden kann, durch folgende Gleichung auszudrücken:



Zur Umwandlung von 19.48 Gr. des Salzes wurden nämlich 17.5 Gr. Jod, statt der theoretisch erforderlichen 17.9 Gr. verwendet.

Bei Einwirkung von Jod auf eine siedende alkoholische Lösung von Diäthylthioharnstoff werden die Elemente des Schwefelwasserstoffs unter Schwefelabscheidung eliminirt, die Reaction verläuft jedoch alsdann in einer anderen Richtung, als beim Diphenylthioharnstoff: es wird nämlich als Endprodukt kein Senföl erhalten. —

Hr. Rudneff macht noch eine vorläufige Mittheilung über Trimethylcarbinamin $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$, welches von Butlerow als ein Nebenprodukt bei der Darstellung der Trimethylelessigsäure erhalten worden ist, und bestätigt Linnemann's Angaben bezüglich der Eigenschaften dieses Amins. Es siedet unter dem Drucke von 760 Mm. bei 45° ; sein chlorwasserstoffsäures Salz $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen Blättern; das Platinchlorid-Doppelsalz $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ stellt ein gelbes, krystallinisches Pulver vor. Mit CS_2 verbindet sich das Amin zu dem thiocarbaminsäuren Salze $\text{CS}(\text{NHC}_4\text{H}_9)(\text{SNH}_3\text{C}_4\text{H}_9)$, aus welchem vermittelst Quecksilberchlorid das tertiäre Butylsenföl $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NCS}$ dargestellt worden ist. Letzteres siedet bei 142° , schmilzt bei 10.5° , hat einen angenehmen aromatischen Geruch und giebt unter dem Einflusse von NH_3 und des Trimethylcarbinamins die correspondirenden, gut krystallisirenden Thioharnstoffe. Das Amin verbindet sich unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen direct mit dem tertiären Jodbutyl.

Die HH. Beilstein und Kurbatow geben an, dass bei Einwirkung von Ammoniumsulfid auf das symmetrische Dichlornitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$ Dichloranilin und Dichlorazoxybenzid $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N})_2\text{O}$ entstehen. —

Hr. Jeremin hat, wie Hr. Beilstein mittheilt, entdeckt, dass Ozon von einer wässerigen Oxalsäurelösung in beträchtlichem Maasse absorbirt wird und in gelöstem Zustande beliebig lange aufbewahrt werden kann. Nach seinen Beobachtungen eignet sich die frisch

bereitete Lösung weniger zum Desinfectiren, als die bereits einige Zeit gestandene. In Gasform soll Ozon sich besser bei Lichtzutritt als im Dunkeln aufbewahren lassen. Alsdann hat Jeremin aus pulverisirtem Bimsstein, Paraffin, Wachs und Colophonium einen Kitt bereitet, welcher vom Ozon nicht angegriffen wird und aus welchem Pfropfen, Hähne, Röhren und dergleichen Utensilien angefertigt werden können. Zum Arbeiten mit Substanzen, welche das Paraffin angreifen, empfiehlt er eine aus Glycerin und Gelatine bereitete Composition.

Hr. F. Wreden hat gewöhnlich den Campher durch Erhitzen auf 190° mit schwacher Salzsäure (spec. Gew. 1.03) in eine isomere flüssige Modification übergeführt (Sdp. $187-193^{\circ}$; spec. Gew. 0.913 bei 0°), welche bei -17° nicht fest wird. Dieselbe absorbiert Sauerstoff aus der Luft, besonders in directem Sonnenlicht und giebt keinen Silberspiegel beim Kochen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung.

Hr. Wreden nimmt an, dass bei der Isomerisation eine Umlagerung eines Methylrestes aus der Normalpropylseitenkette in den Hydrobenzolkern stattfindet, so dass der neue Campher bei entsprechender Behandlung Dimethyläthylbenzol liefern wird. Eine ausführliche Untersuchung ist im Gange. Durch vorliegende vorläufige Mittheilung möchte sich Hr. Wreden die Selbstständigkeit obiger theoretischer Ansicht sichern, sowie das Recht der weiteren Untersuchungen, welche die Uebergänge der isomeren Campherarten in ein- und mehrbasische Säuren zum Gegenstande haben. Der neue flüssige Campher liefert unter den Bedingungen, unter welchen gewöhnlicher Campher Rechtscamphersäure giebt, nicht letztere, sondern vornehmlich zwei feste Säuren, eine schwerlösliche und eine leichtlösliche. —

Hr. Eltekoff hat in diesen Berichten (VI, 558) angegeben, dass, während Aethylenchlorür, ebenso wie Aethylenbromür, unter dem Einflusse von H_2O und PbO , Aethylenglycol nebst einer geringen Menge Aethylenoxyds, liefern, Propylenchlorür sich bei dieser Reaction anders verhält, als Propylenbromür. Seinen Beobachtungen zu Folge entstand nämlich aus $C_3H_6Br_2$ nur Aceton, während $C_3H_6Cl_2$ ausser dieser Verbindung noch Propylenglycol gab. Diese Angaben, welche mit denjenigen Linnemann's, bezüglich der Entstehung aus Propylenchlorür beim Erhitzen mit H_2O eines Gemenges von Propylaldehyd mit Aceton und aus $C_3H_6Br_2$ von der letzten Verbindung allein, im Einklange stehen werden durch neue Experimente Eltekoff's widerlegt. Derselbe hat nämlich jetzt gefunden, dass die Haloidverbindungen des Aethylens nicht Aethylenoxyd, sondern Acetaldehyd geben, und dass die beiden erwähnten Propylderivate sich gegenüber dem Wasser und PbO durchaus gleich verhalten. Erhitzt man nämlich $C_3H_6Br_2$ oder $C_3H_6Cl_2$ binnen 5—6 Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit überschüssigem PbO und H_2O (15 bis 20 Volum) auf $140-150^{\circ}$, so wird in beiden Fällen, neben Propylen-

glycol, Aceton und Propylaldehyd erhalten. Die Ausbeute an Glycol im Verhältniss zu den beiden anderen Reactionsprodukten ist sehr verschieden. In einigen Fällen wurde mehr Glycol, als flüchtige Verbindungen erhalten, in anderen umgekehrt mehr der letzteren, als des ersteren. Je weniger Wasser zu der Reaction genommen wurde, je saurer die Lösung nach dem Erschöpfen der Einwirkung war (die Lösung bei den in Rede stehenden Experimenten zeigt stets eine schwach saure Reaction) und je länger man erhitze, um so weniger wurde Glycol und um so mehr des anderen Produkt erhalten. Einige Male, als die Lösung beträchtlich sauer reagierte und ohne vorhergehender Neutralisation der Destillation unterworfen war, wurde sogar kein Glycol erhalten. Eine solche Abhängigkeit des Reactionsprodukts von den angeführten Bedingungen erweckte in Eltekoff die Vermuthung, dass der Aldehyd und das Aceton ihre Entstehung einer Zersetzung des Glycols verdanken.¹⁾ Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu controliren, erhitzt er eine schwache wässerige Propylenglycollösung auf 180—190° und erhielt dabei wirklich ein Gemenge von Aceton und Propylaldehyd. — Isobutylenbromür liefert unter den beim Propylenbromür eingehaltenen Bedingungen, wie dies auch Nevole schon gezeigt hat, Isobutylaldehyd und verhältnissmässig wenig Isobutylenglycol. Das Bromür des Trimethyläthylens giebt in beinahe theoretischer Menge Isopropylmethylketon (23 Gr. $C_5H_{10}Br_2$ haben etwas mehr als 8 Gr. des rohen Ketons geliefert, während die Theorie 9 Gr. verlangt); die gleichzeitige Bildung des Amylenglycols ist dem Autor zu constatiren nicht gelungen, dafür hat er aber gefunden, dass dieser zweiwerthige Alkohol verhältnissmässig leichter, als die anderen erwähnten Glycole, Wasser abgiebt. Man braucht das wasserfreie Glycol nur einige Stunden auf 220° zu erhitzen, um die Zersetzung desselben in $C_5H_{10}O$ und H_2O zu bewerkstelligen, während weder $C_2H_5O_2$, noch $C_3H_8O_2$ unter den angeführten Bedingungen eine Veränderung erleiden. — $CH_3CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ giebt Methyläthylketon, $(CH_3)_2CBr \cdot CBr \cdot (CH_3)_2$ — Pinakolin.

Alle die Ergebnisse resumirt Eltekoff in folgender Weise: die Haloidverbindungen der Olefine werden unter dem Einflusse von Wasser und PbO in Glycole umgewandelt, welche durch Wasserverlust in die zugehörigen Aldehyde und Ketone übergeführt werden. Die primären Glycole geben unter diesen Bedingungen Aldehyde, die primär-secundären, worauf schon Flawitzky (diese Berichte X. 2240) hingewiesen hat, — Aldehyde und Ketone; die primär-tertiären, die secundären, die secundär-tertiären und die tertiären Ketone. —

¹⁾ Ihr Correspondent hält es für seine Pflicht darauf aufmerksam zu machen, dass die bereits im Jahre 1876 mit Isobutylenbromür, Isobutylen- und Aethylenglycol von Nevole (diese Berichte IX, 447) ausgeführten Experimente diese verspätete Vermuthung auf dieselbe Weise, wie Hr. Eltekoff es erst jetzt thut, bestätigt haben.

Hr. Eltekoff schlägt vor, diese Reaction, welche verhältnissmässig wenig Material in Anspruch nimmt, bei der Bestimmung der Structur der Olefine zu verwerthen. In der Absicht die Constitution des Diamylens zu ermitteln, behandelte er die Bromverbindung desselben mit H_2O und PbO und erhielt dabei eine Flüssigkeit, welche bei $192-194^{\circ}$ siedet, farblos ist und einer an gewöhnliches Pinakolin erinnernden, wenn auch weit angenehmeren Geruch hat. Mit Natriumbisulfit geht sie in keine Verbindung ein und wird durch Ag_2O nicht oxydirt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{20}O$.¹⁾ Die Verbindung wird von Oxydationsmitteln nur äusserst schwer angegriffen; um sie zu oxydiren ist eine sehr concentrirte Chromsäurelösung und dauerndes Erhitzen erforderlich, woraus Eltekoff den Schluss zieht, die fragliche Verbindung gehöre den Pinakolinen, welche bekanntlich den oxydirenden Wirkungen grossen Widerstand leisten, an. Der Oxydationsversuch misslang und die Entscheidung der Structur des in Rede stehenden Ketons verschiebt Hr. Eltekoff bis auf neue Experimente. — Bezüglich der von Kaschirsky publicirten Experimente (diese Berichte X, 1104) hebt Hr. Eltekoff hervor, er habe bereits im Jahre 1874 der physico-chemischen Section der Naturforschenden-Gesellschaft in Charkow mitgetheilt,²⁾ dass beim Erhitzen von Propylenglycolchlorhydrin mit ZnO auf 160° Propylaldehyd entsteht. Später habe er sich überzeugt, dass dasselbe Verhalten auch PbO zeigt, während sorgfältiger, als früher, ausgeführte Experimente ihn über die gleichzeitige Bildung von Aceton belehrt hätten. —

Hr. Setschenoff macht eine vorläufige Mittheilung über Gerinnung des Hühnereiweisses im Vacuum. Während des Studiums des Verhaltens der Albumine zu CO_2 bemerkte er zufällig, dass beim Kochen des Eiweisses des Hühnereies im Vacuum bei $30-35^{\circ}$ ein Theil desselben zuerst in gallertartige und alsdann in feste, faserartige Flocken, welche den Fasern des Blutfibrins ähnlich sind, übergeht. Diese Thatsache rief in ihm die Vermuthung hervor, die gallertartige Consistenz der inneren, das Dotter umhüllenden Eiweisschichten sei eigentlich das Resultat der gallertartigen Coagulation. Ausserdem dürfte, analog der Blutgerinnung, angenommen werden, dass im Eigelb Substanzen enthalten sein müssen, welche die Coagulation begünstigen. Und in der That hat der Versuch diese Vermuthung gerechtfertigt. Das Hinzusetzen geringer Mengen des mit Wasser verdünnten Eidotters zum Eiweiss beschläunigt in beträchtlichem Maasse die Gerinnung und vergrössert die Ausbeute des coagulirten Albumins.

1) Diese Verbindung ist, ihren Eigenschaften nach zu urtheilen, wohl identisch mit dem sogenannten Diamylenoxyd von Bauer und Schneider.

2) Protokolle der Sitzungen physico-chemischer Section der Naturforschergesellschaft in Charkow 1874, S. 17.

Die Fortsetzung dieser Untersuchung behält sich Hr. Setschenoff vor. —

Hr. Flawitzky hat aus Aethylamyloxyd, welches ihm $C_3H_{11}J$ von dem Drehungsvermögen $+0.6^\circ$ geliefert hat, Amyljodür von dem Rotationsvermögen $+0.07^\circ$ dargestellt und dieses letztere in reines Isopropyläthylen übergeführt. Das so erhaltene Pentylen siedet bei 20.2 (749 Mm.), hat bei 0° spec. Gew. $0,648$ und wird durch CrO_3 in Aceton, Essigsäure und eine kohlenstoffreichere, wahrscheinlich Isobuttersäure, übergeführt. Das diesem Amylen correspondirende Glycol siedet bei 200.5° — 201.5° und giebt unter dem Einflusse von $K_2Cr_2O_7$ und SO_4H_2 Aceton, Spuren eines Aldehyds und von den Säuren, hauptsächlich Isobuttersäure. Flawitzky hat ferner gefunden, dass verdünnte Schwefelsäure (1 Th. SO_4H_2 und 1 Th. H_2O) sich als das beste Wasserentziehungsmittel aus den Glycolen erwiesen hat. Trimethyläthylen- und Isopropyläthylenglycole liefern beim Behandeln mit diesem Reagens dieselben Produkte wie P_2O_5 und $ZnCl_2$, jedoch in weit grösserer Menge.

Hr. Menshutkin verliert für Hrn. C. O. Cech eine vorläufige Mittheilung über Einwirkung der Trichlormilchsäure auf Harnstoff.

Hr. Mendelejeff theilt für Hrn. Schöne über das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds gegenüber den Sauerstoffverbindungen des Thalliums mit.

Hr. Menshutkin macht bekannt, dass er sich überzeugt habe, dass sich in die Untersuchung der Aetherification primärer und secundärer Alkohole einige Fehler eingeschlichen haben. Die formulirten Regelmässigkeiten scheinen übrigens hierdurch nicht beeinträchtigt zu werden, wenn auch die Zahlen, welche die Aetherificationsgrenzen ausdrücken, eine Veränderung erleiden. Der Autor wiederholt alle früheren Experimente und wird die Resultate in der nächsten Gesellschaftssitzung mittheilen. Nach den neuen Bestimmungen stimmt die Grenze des äthyllessigsauren Systems mit Berthelot's Angaben überein.

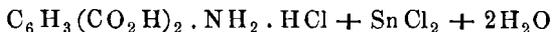
Ihr Correspondent verliert eine Abhandlung des Hrn. O. Miller über isomere Nitroptalsäuren. Dem hierüber von dem Autor selbst der deutschen chemischen Gesellschaft bereits Mitgetheiltem (diese Berichte XI, 393) wäre noch Folgendes beizufügen. Der neutrale Aethylester der neuen Nitroptalsäure wird durch Sättigen ihrer weingeistigen Lösung mit HCl bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Diese Verbindung wird nach dem Ausfällen durch Wasser, Befreien mittelst Sodalösung von dem sauren Methylester, welcher sich nur in sehr geringer Menge bildet, und Waschen als ein dickflüssiges, gelbliches Liquidum, das nach einiger Zeit zu einer dichten, krystallinischen Masse erstarrt, erhalten. Der Ester schmilzt bei 32° zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit, welche nach dem Abkühlen auf 0° nicht wieder fest wurde und erst nachdem sie mit einem Krystall des

Esters in Berührung gebracht war, erstarrte. Diese Leichtigkeit, mit der die Isonitrophtalsäure den neutralen Aethylester bildet, unterscheidet sie scharf von der gewöhnlichen, prismatischen, welche bei einer 24 stündigen Behandlung ihrer weingeistigen, siedenden Lösung mit H Cl nur 16 — 20 pCt. des neutralen Esters giebt und zum grössten Theil in den sauren, in Soda leicht löslichen Methylester übergeht. Da in der Literatur bezüglich der Eigenschaften des neutralen Aethyl-esters der gewöhnlichen Nitrophtalsäure einander widersprechende Angaben sich vorfinden. — Faust hat diese Verbindung zuerst (Zeitschrift f. Chem. 1869, 107) als eine ölartige Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit in Krystallen erstarrt, später (Liebig's Annalen 160, 56) als ein gelbliches, über 300° siedendes und dabei sich stark zersetzendes Oel beschrieben, während nach den neuesten Angaben von Baeyer (diese Berichte X, 125) der Ester leicht krystallisirbar sein soll, — so entschloss sich Hr. Miller diese Verbindung aus der ihm zur Verfügung stehenden reinen, prismatischen Säure herzustellen.

Der in Rede stehende Ester wurde als ein braungelbes Oel, welches weder nach längerem Stehen über $\text{SO}_4 \text{H}_2$, noch durch Berührung mit dem krystallinischen Ester zum Krystallisiren zu bringen war, erhalten. Bei der Destillation ging er zum grössten Theil unzersetzt unter 300° über. Bei wiederholter Rectification (nicht mehr als 5 Gr. auf ein Mal) siedete er fast constant bei 295° unter Zurücklassung nur einer sehr geringen Menge von Zersetzungsprodukten. Nach wie vor der Rectification stellte der Ester eine hellgelbe, schwach riechende und neutral reagirende Flüssigkeit vor. Angesichts dieser Resultate neigte sich Hr. Miller zu der Meinung, Faust habe das erste Mal ein Gemisch der Ester beider Säuren, wobei derjenige der Isonitrophtalsäure vorwaltete, und zuletzt den reinen, oder wie nach dem Siedepunkte geschlossen werden kann, fast reinen Ester der prismatischen Säure in Händen gehabt, während die Angaben von Baeyer sich auf den Ester der Isonitrophtalsäure beziehen ¹⁾. — Faust's Angabe, nach welcher bei der Reduktion des salzsauren Nitrophtalsäurelösung durch Sn Kohlensäure abgespalten und Amidobenzoësäure gebildet wird, hat sich nur zum Theil als richtig erwiesen. Es zeigte sich nämlich, dass während des Reductionsprocesses CO_2 nicht entbunden wird. Die entstehende Zinnverbindung setzt sich während der Reaction in farblosen, oder schwach gelblichen, mehr oder weniger langen Nadeln ab; löst sich beim Erwärmen in reinem Wasser, wobei die Lösung sich stark bräunt, auf und krystallisirt nach dem Erkalten in hellbraunen, glänzenden, rhombischen Tafeln und in Nadeln, gewinnt aber beim Umkrystallisiren

¹⁾ Daraus zieht Hr. Miller den Schluss, dass die von Bayer kürzlich beschriebene Oxyptalsäure nicht der prismatischen, sondern der neuen Nitrosäure correspondirt.

aus verdünnter Salzsäure die ursprüngliche Farbe und Form wieder und wird niemals in den die Zinnverbindung der Metaamidobenzoësäure characterisirenden, krystallinischen Krystallen erhalten. Ihre Zusammensetzung wird, wie die Chlorbestimmung lehrt, am besten durch die Formel



ausgedrückt. Die aus der Zinnverbindung abgeschiedene Säure erwies sich, wie auch Faust gefunden, als Metaamidobenzoësäure. Die angeführten Thatsachen führten zu dem Schlusse, dass die CO_2 -Abspaltung nicht während der Reduction, sondern bei dem Einengen der nach dem Ausfällen des Zinns mittelst SH_2 resultirenden salzsauren Lösung der Amidosäure vor sich geht. Die bei der Reduction der Isonitrophthalsäure ¹⁾ entstehende Zinnverbindung liefert gleichfalls Metaamidobenzoësäure, unterscheidet sich aber scharf von der oben beschriebenen in der Hinsicht, dass sie, selbst nach starkem Abkühlen, aus dem Reaktionsgemische nicht ausgefällt wird.

248. R. Gerstl, aus London, den 1. Mai.

Ein Vortrag von Hrn. Sorby in der chemischen Gesellschaft am 4. v. M. machte uns mit einer Methode, den Brechungsindex eines Körpers zu bestimmen, bekannt. Die Methode ist einfach und präzise. Ein Punkt, eine Linie, oder ein Liniennetz, auf einer Glasscheibe markirt, wird in den Focus eines Mikroskops eingestellt; es wird dann der Gegenstand, dessen Refractionsindex zu erforschen ist, auf die Scheibe gelegt (eine Flüssigkeit natürlich in einer Zelle) und der auf der Scheibe markirte Punkt u. s. w. nochmals eingestellt. Aus den so erhaltenen Daten ist dann μ , der Brechungsindex, leicht zu berechnen.

In der Sitzung am 18. v. M. kamen die folgenden Mittheilungen vor:

W. A. Tilden, „Terpin und Terpinol“. Erstere Substanz, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 \cdot \text{OH}_2$, wurde nach Wiggers' Methode dargestellt. Ein Gemenge von 1 Vol. Salpetersäure, 1 Vol. Methylweingeist und $2\frac{1}{2}$ Vol. rectificirtem Terpentinöl wird etwa zwei Tage stehen gelassen und dann, nach Zusatz von etwas Weingeist, in einer flachen Schale krystallisiren gelassen. Man erhält die nämlichen Krystalle gleichviel ob amerikanisches oder französisches Terpentinöl verarbeitet wird, allein keine krystallinische Verbindung wird aus den Terpenen der Orangegruppe gewonnen. Durch Einwirkung von äusserst verdünnter Salzsäure und nachheriges Destilliren ging bei 205 — 215° ein farb-

¹⁾ Auch in diesem Falle wird CO_2 nicht entbunden.