

rothe, amorphe Salze liefert. Wasserstoffadditionsprodukte des Strychnins konnten nicht erhalten werden.

Lässt man Olivil mit der 25fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^{\circ}$  kochen, so wird, nach D. Amato (Gazz. chim.) Jodmethyl und Jodäthyl und eine schwarze, amorphe Substanz erhalten.

### 326. Georg Wagner, aus St. Petersburg, im Mai 1878.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am  
4./16. Mai 1878.

Die bereits veröffentlichten Untersuchungen des Hrn. Gustavson (diese Ber. X, 971 und 1101) haben dargethan, dass die Homologen des Benzols unter dem Einflusse des aluminiumbromidhaltigen Broms sich verschiedenartig verhalten: so geben Toluol und Mesitylen Substitutionsprodukte mit der ursprünglichen Anzahl von Kohlenatomen im Molekül, wogegen das Molekül des Cymol, unter Abspaltung des Radicals  $C_3H_7$ , zersplittert wird. Dieses verschiedenartige, durch die Natur der Alkylradicale der Seitenketten bedingte Verhalten bewog Hrn. Gustavson auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe in den Kreis seines Studiums zu ziehen. Vor allem beabsichtigte er Propyl- und Isopropylbenzol der Einwirkung des überschüssigen, mit Aluminiumbromid versetzten Broms zu unterziehen. In der Hoffnung zu diesen Kohlenwasserstoffen mittelst der von Friedel entdeckten Reaction zu gelangen, liess er Aluminiumbromid auf eine Mischung von Benzol mit Propyl- oder Isopropylbromür einwirken. Der Versuch lehrte aber, dass in beiden Fällen ein und derselbe, bei  $151^{\circ}$  siedende Kohlenwasserstoff, Isopropylbenzol, gebildet wird. Sich in eine Discussion der Ursache, welche die dabei statthabende Isomerisation des Radicals Propyl in Isopropyl bedingt, einzulassen, hält Hr. Gustavson sich nicht für berechtigt, da er sonst die Schranken von Friedels Untersuchungen zu übersteigen gezwungen wäre. Um eine gute Ausbeute des Produkts zu erhalten ist es rathsam einen Ueberschuss von Benzol zu der Reaction zu nehmen, da dieselbe ausser Isopropylbenzol, stets noch mehr substituirte Benzole liefert. So wurde z. B. aus 60 Gr. Propylbromür (normal) und 80 Gr. Benzol, 20 Gr. Isopropylbenzol erhalten.

Unter dem Einflusse von aluminiumbromidhaltigem Brom giebt dieser Kohlenwasserstoff unter den bei den früheren Versuchen eingehaltenen Bedingungen eine feste Verbindung —  $C_6Br_6$  — und ein flüchtiges Produkt, von dem nur ein geringer Theil unter  $100^{\circ}$  siedet, während die Hauptmenge zwischen  $100^{\circ}$  und  $220^{\circ}$  übergeht. Dieses flüchtige Produkt ist, wie aus den Analysen der verschiedenen Fractionen zu schliessen ist, ein Gemenge von Isopropyl-

bromür mit seinen Bromsubstitutionsprodukten (die bei 215—220° siedende Fraction hatte die Zusammensetzung  $C_3H_5Br_3$ ). Das Molekül des Isopropylbenzols wird also bei dieser Reaction, ebenso wie es beim Cymol der Fall war, zersplittert. Die Verschiedenheit in dem Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe beschränkt sich nur darauf, dass, während beim Bromiren des letzteren nur Isopropylbromür entsteht, der zuerst erwähnte Kohlenwasserstoff, ausser  $C_3H_7Br$ , noch Bromsubstitutionsprodukte desselben giebt. Die Entstehung der letzteren ist leicht begreiflich, da Hr. Gustavson beobachtet hat, dass das Bromiren der Chlor- und Bromanhydride vieler Alkohole in Gegenwart von Aluminiumbromid bei 0° leicht von Statten geht.<sup>1)</sup> Was aber den Grund, weshalb beim Zersplittern des Cymols als Hauptprodukt  $C_3H_7Br_2$  und nicht seine Bromsubstitute entstehen, anbelangt, so glaubt Hr. Gustavson denselben in der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher die durchgreifende Bromirung des Cymols und Isopropylbenzols verläuft, suchen zu müssen. Wird die Bromirung eines jeden Tropfens des Kohlenwasserstoffs in dem Momente seines Zusammentreffens mit Brom, bevor es ihm (dem Tropfen) gelungen ist sich unter der ganzen Menge Brom zu vertheilen, erschöpft, so entsteht eine locale Temperaturerhöhung und wird aus einem verhältnissmässig beschränktem Raum eine Menge von BrH entwickelt. Diese beiden Umstände begünstigen die schnelle Entfernung des flüchtigen Produkts aus dem Bereiche der weiteren Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid. Die Bromirung des Cymols verläuft scheinbar unter ähnlichen Bedingungen, worauf auch der Umstand hinweist, dass die Hauptmasse von  $C_3H_7Br$  nach der Erschöpfung der Reaction in dem Wasser, welches zum Auffangen des BrH dient, aufgefunden wird. Nimmt hingegen die Geschwindigkeit der Bromirung eines Kohlenwasserstoffes in dem Maasse, als die Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden, beträchtlich ab, so gelingt es den Zwischenprodukten, aus welchen die Abspaltung des Alkylradicals noch nicht vor sich gegangen ist, in der ganzen Masse Broms sich zu verbreiten, wodurch für die weitere Einwirkung von Brom auf die Spaltungsprodukte günstigere Bedingungen entstehen. Unter solchen Bedingungen geht wahrscheinlich die Einwirkung von Brom auf Isopropylbenzol vor sich; während dessen Bromirung sammelt sich in dem, zum Auffangen von BrH bestimmten Wasser von den flüchtigen Produkten nur sehr wenig. Analog dem in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe verhält sich Isobutylbenzol, welches  $C_6Br_6$  und Bromsubstitutions-

<sup>1)</sup> Hr. Gustavson hofft in kurzer Zeit im Stande zu sein, eine ausführliche Abhandlung hierüber zu veröffentlichen und beschränkt sich vor der Hand auf die Bemerkung, dass  $CH_3Br$ ,  $C_2H_5Br$  und  $CH_2Br \cdot CH_2Br$  von aluminiumbromidhaltigem Brom nicht angegriffen werden, wogegen beide Propylbromüre, Isobutyl- und Amylbromür, wie auch  $CH_3CHBr_2$  schon bei 0° leicht bromirt werden.

produkte des Isobutylbromürs giebt, wogegen Methylbenzol beim Bromiren in Gegenwart von Aluminiumbromid nicht zersplittert wird, sondern Pentabromäthylbenzol liefert. Es werden also die Radicale  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$  nicht, wohl aber Isopropyl, Isobutyl und wahrscheinlich noch andere kohlenstoffreichere von den Homologen des Benzols unter dem Einflusse von Aluminiumbromid haltigem Brom abgespalten.

Hr. Butlerow verliest eine vorläufige Mittheilung über die von Hrn. Wischnegradsky und ihm unternommene Untersuchung des Chinins und Cinchonins. Obgleich Cinchonin und Chinin der Gegenstand zahlreicher Experimente waren, entbehren wir bisher dennoch eines jeden tieferen Einblicks in ihre chemische Structur, ebenso wie in die gegenseitige Beziehung dieser Alkaloide zu einander. Nur die Oxydationsversuche haben Resultate geliefert, welche auf die Natur der hier vorliegenden Gruppen einiges Licht werfen. Hierher gehören vor allem die interessanten Untersuchungen Weidel's und die Experimente von Ramsey und Dobbie; wenn auch der von dem Ersteren gemachte Versuch die rationelle Formel des Cinchonins aufzustellen als verfrüht angesehen werden muss. In Anbetracht dieser mangelhaften Bekanntschaft mit den in Rede stehenden Alkaloiden entschlossen sich die HH. Wischnegradsky und Butlerow Versuche anzustellen, welche die chemische Structur des Chinins und Cinchonins und ihre gegenseitige Beziehung aufklären könnten, liessen aber dabei die Oxydation, mit welcher schon andere Chemiker beschäftigt sind, bei Seite. Unter den von ihnen erprobten Reactionen blieben sie vorläufig bei der Einwirkung der Alkalien stehen und erhielten dabei genügend bestimmte Resultate, welche die Hoffnung aufkommen lassen, dass es ihnen in Zukunft gelingen werde, zu der Lösung der erwähnten Aufgabe zu gelangen.

Gerhardt war bekanntlich der erste Chemiker, welcher aus Cinchonin, unter dem Einflusse von KHO Chinolin, aber scheinbar nicht in reinem Zustande, erhalten hat. Für Chinolin haben Gerhardt und Wertheim auch die aus Chinin, unter dem Einflusse desselben Körpers, entstehende flüchtige Base angesehen. Jedoch ist diese Ansicht, wie weiter unten gezeigt wird, eine irrige. In grösserem Maassstabe hat Versuche mit Cinchonin Greville-Williams ausgeführt. Unter den von ihm eingehaltenen Reactionsbedingungen hat aber augenscheinlich nicht eine einfache Spaltung des Cinchonins, sondern eine tiefere Einwirkung, ja vielleicht selbst trockene Destillation statt gefunden. Und in der That hat Williams, anstatt des einheitlichen Chinolins, ein Gemenge mehrerer flüchtigen, nicht nur der Chinolin-, sondern auch der Pyridinreihe angehörigen Basen erhalten. Nach derselben Methode hat auch Lübawin Chinolin, in der Absicht diese Base einem näheren Studium zu unterwerfen, dargestellt. Schon der Siedepunkt des von ihm hergestellten Chinolin-

präparats (215—245<sup>o</sup>) erlaubt nicht, seine Entstehungsweise für eine reine Reaction anzusehen. Dafür hat aber Lübawin zuerst auf die Bildung einer Säure von der Zusammensetzung  $C_4H_8O_2$  bei dieser Reaction hingewiesen. Den HH. Wischnegradsky und Butlerow ist es endlich gelungen, Reactionsbedingungen aufzufinden, unter denen die Zerspitterung der in Rede stehenden Alkaloide scheinbar stufenweise und glatt verläuft. Wie sie beobachtet haben, entsteht aus Cinchonin in der ersten Reactionsphase in beträchtlicher Menge Chinolin, welches schon bei der ersten Destillation zwischen 240—250<sup>o</sup> und hauptsächlich bei 243<sup>o</sup> (uncor.) überging und ein festes Produkt. Letzteres zerfällt seinerseits in eine andere flüchtige Base und flüchtige Säuren. Die Ausbeute der Säuren und der neuen Base, welche in genügend reinem Zustande (Siedep. circa 170—175<sup>o</sup>) erhalten wird und wahrscheinlich der Pyridinreihe angehört, ist gleichfalls eine befriedigende. Die Säuren wurden der fractionirten Destillation unterworfen und aus den einzelnen Portionen des Destillats durch fractionirtes Ausfällen Silbersalze dargestellt. Wie die Siedepunkte der Säuren, so weisen auch die ausgeführten Silberbestimmungen darauf hin, dass hier ein Gemenge von Essig- oder Butter-, oder Isobutter- und vielleicht auch Propionsäure vorliegt.

Chinin giebt unter ähnlichen Bedingungen, wie Cinchonin, nicht Chinolin, sondern eine andere, flüchtige Base, welche um circa 40<sup>o</sup> höher als Chinolin siedet. Diese Base bildet ein gut krystallisirbares, nicht zerfliessliches Chlorwasserstoffsalt, während das entsprechende Chinolinderivat schwer krystallisirt und an der Luft zerfliesst. Die zweite Umwandlungsphase des Chinins ist augenscheinlich identisch mit derjenigen des Cinchonins, d. h. es entstehen dieselben Säuren und dieselbe Base aus der Pyridinreihe. In der Absicht eine ausführliche Untersuchung der erwähnten Reactionen auszuführen, ebenso wie andere Umwandlungsprozesse des Chinins und Cinchonins, mit Ausschluss der Oxydation, kennen zu lernen, machen die HH. Wischnegradsky und Butlerow gegenwärtige vorläufige Mittheilung, um dem Begegnen auf diesem Gebiete mit anderen Chemikern vorzubeugen. Es ist selbstverständlich, dass die Aufklärung der chemischen Structur des Chinolins und der ihm correspondirenden Base aus Chinin, wie auch der oben erwähnten Pyridinbase in den Kreis ihrer Untersuchungen gehört.

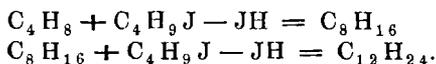
Im Anschluss an diese Mittheilung macht Hr. Lubawin bekannt, er habe bei der vor etwa 7 Jahren ausgeführten Darstellung von Chinolin noch der Greville-Williams'schen Methode eine Säuregemenge erhalten, welches, wie aus den Silberbestimmungen in den fractionirt ausgefallenen Silbersalzen hervorgeht, nicht nur aus Buttersäure und ihren niederen Homologen, sondern noch, entweder aus ihren höheren Homologen, oder Säuren einer anderen Reihe bestand.

Unter den Säuren war eine, welche die Eigenschaft hatte, gelbgefärbte Salze zu bilden.

Hr. Kasanzeff hat gefunden, dass die Zusammensetzung der flüssigen, beim Pressen durch sämisches Leder unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen hindurchgehenden Goldamalgame eine beständige ist. Dieselben enthalten nämlich unter diesen Bedingungen 0.126 pCt. Gold. Diese Thatsachen führten den Autor zu der Annahme, dass die durch sämisches Leder filtrirbaren Amalgame den Lösungen fester Körper sich analog verhalten. Um diese Vermuthung zu prüfen, versuchte Kasanzeff die flüssigen Amalgame, oder so zu sagen Lösungen von Gold in Quecksilber, auf verschiedene Weise von suspendirtem Golde zu trennen und fand, dass zum Filtriren der Amalgame unter verschiedenen Temperaturverhältnissen am besten sich Capillarröhren von 0.15 bis 0.40 Mm. im Durchmesser eignen. Die auf diesem Wege ausgeführten Versuche ergaben, dass der Gehalt an Gold der bei 0° filtrirten Amalgame = 0.110 pCt., bei 20° = 0.126 und bei 100° = 0.650 pCt. ist. Dabei wurde wahrgenommen, dass in Fällen, wo die Mischungen von Gold mit Quecksilber vor dem Filtriren erwärmt werden, ein gewisser Zeitraum (nicht weniger, als 1 Stunde) nöthig ist, um die Lösung vollkommen zu sättigen. Andere Versuche haben ergeben, dass die Concentration der Lösung weder vom Drucke, unter dem sie filtrirt wird, noch von der äusseren Beschaffenheit des Goldes abhängig ist. Alsdann wurde die Einwirkung von Salpetersäure auf feste und flüssige Amalgame (Lösungen von Gold in Quecksilber) studirt und gefunden, dass es unmöglich ist, einheitliche Goldamalgame mittelst des Pressens durch Gensleder herzustellen, und dass die Zusammensetzung des beim Auflösen in Salpetersäure sich bildenden Goldamalgame von der Temperatur der Filtration, der Temperatur der Auflösung in Salpetersäure und der Concentration der letzteren abhängig ist. Ueberhaupt aber haben die auf diesem Wege isolirbaren Amalgame eine gelbe bis braune Farbe und enthalten viel Gold und wenig Quecksilber (8.40—18.40 pCt. Hg). Dieses Verhalten gegenüber der Salpetersäure weist darauf hin, dass, ebenso wie Hydrate in Lösungen, Amalgame in Quecksilber aufgelöst enthalten sein können. Die Versuche werden fortgesetzt.

In der vor Kurzem veröffentlichten Bemerkung des Hrn. Butlerow (diese Berichte XI, 413) zu der von Eltekoff entdeckten Synthese der Olefine war angezeigt worden, dass Fr. Lermontoff bereits seit einem Jahre mit dem Studium analoger Reactionen sich beschäftigt. Obgleich nun, angesichts der von Eltekoff erzielten Resultate, Fr. Lermontoff von der Fortsetzung aller Versuche, welche es schon angefangen, oder die auszuführen es die Absicht hatte, Abstand nahm, wurden jedoch die Versuche abgeschlossen und der Oeffentlichkeit übergeben, welche bereits bestimmte Resultate ergeben hatten, und welche in

naher Beziehung zu der von Butlerow bei Gelegenheit der Umwandlung des Isobutylens in Isodibutylen ausgesprochenen theoretischen Betrachtungen standen. Diese Experimente bestehen in der Einwirkung von CaO, ZnO oder MgO auf Gemische von Isobutylen<sup>1)</sup> mit Trimethylcarbinoljodür. Die besten Resultate wurden mit CaO erzielt, obgleich auch die Verwendung der beiden anderen Oxyde die Ausbeute des Reactionsprodukts nicht besonders beeinträchtigt. Das Experiment wurde in der Weise ausgeführt, dass man das bis auf  $-10^{\circ}$  abgekühlte Trimethylcarbinoljodür mit Isobutylen sättigte (auf je 15 Gr.  $C_4H_9J$  wurden circa 7—8 Liter des Gases<sup>2)</sup> verwendet) und dieses Gemisch mit dem doppelten, hinsichtlich der von der Theorie zur Bindung der gesammten Jodwasserstoffsäure erforderlichen Quantität CaO in zugeschmolzenen Röhren 20 Stunden lang auf  $100^{\circ}$  erhitze. Das Reactionsprodukt ist ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe, von denen der eine zwischen  $102-105^{\circ}$  überging, während der Siedepunkt des anderen bei  $177-178^{\circ}$  liegend gefunden wurde. Der erste ist Isodibutylen, der letzte Isotributylen, mit dessen näherem Studium Hr. Butlerow jetzt beschäftigt ist. Der zuletzt genannte Kohlenwasserstoff wird auch erhalten, wenn man Gemenge von Isodibutylen mit Trimethylcarbinoljodür auf dieselbe Weise, wie in dem vorhergehendem Fall behandelt, weshalb die besprochene Reaction durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden kann:



Diese Ergebnisse bestätigen Butlerow's Ansicht über den Mechanismus des Condensationsvorgangs des Isodibutylens. Es mag noch erwähnt werden, dass Fr. Lermontoff sich durch specielle Versuche von der Unfähigkeit des Kalks, Isobutylen zu condensiren, überzeugt hat.

Hr. Flawitzky hat gefunden, dass Propylenglycol bei  $185.3^{\circ}$  und nicht bei  $188-189^{\circ}$ , wie Wurtz angegeben, siedet und durch  $K_2Cr_2O_7$  ausschliesslich zu Essigsäure oxydirt wird. Seine Vermuthung, dass alle primär-secundäre Glycole, wie es beim Isopropylenäthylenglycol der Fall war, unter dem Einflusse wasserentziehenden

1) Ein Theil des zu den nachstehenden Versuchen verwendeten Isobutylens wurde nach Puchot's Verfahren dargestellt. Fr. Lermontoff hat gefunden, dass die Ausbeute des Kohlenwasserstoffs bedeutend vergrössert wird, wenn man mit verdünnter Schwefelsäure (5 Gr.  $H_2SO_4$  und 1 Gr.  $H_2O$ ) operirt, und dass anstatt des  $CaSO_4$  mit Erfolg gestossenes Glas genommen werden kann. Die so modificirte Verfahrungsweise Puchot's gab aus 200 Gr. Isobutylalkohol 36 bis 40 Liter  $C_4H_8$ , während bei dem Verfolgen der Vorschrift Puchot's nie mehr als 8 bis 10 Liter erhalten werden konnten.

2) Für den Erfolg der Reaction ist es von Wichtigkeit  $C_4H_8$  im Ueberschusse zu nehmen, da widrigenfalls die Ausbeute des Reactionsprodukts beeinträchtigt wird und der Röhreninhalt eine braune Färbung und syrupartige Consistenz annimmt.

der Mittel Gemenge von Ketonen und Aldehyden geben müssen, hat sich an dem Propylenglycol nicht gerechtfertigt. Er hat nämlich beim Behandeln des letzteren mit  $\text{Zn Cl}_2$  oder  $\text{S O}_4 \text{ H}_2$  sonderbarer Weise nur Propylaldehyd erhalten.

Vor einigen Jahren hat Hr. Danilewsky eine Substanz „Protalbin,“ welche er bei Einwirkung von  $\text{K H O}$  auf Albumin bei niedriger Temperatur erhalten haben soll, beschrieben. Diese Substanz unterscheidet sich hauptsächlich durch ihre saure Reaction, durch die Unfähigkeit unter dem Einflusse salzsauren Pepsins Peptone zu geben, durch die Unzersetzbarkeit ihrer Verbindungen mit Metallsalzen, durch Wasser und Alkohol u. dgl. von den Albuminen. Jetzt sei es ihm gelungen Protalbin durch 8—10 maliges Erhitzen mit 90—92 procentigem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren (jedesmal während 2 Stunden) und darauf folgendes Abkühlen in Albumin zurück zu verwandeln.

Hr. Bogomolez empfiehlt zur Darstellung des Trimethylenbromürs, Allylbromür mit bei  $0^0$  gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 3—4 Stunden lang auf  $150^0$  zu erhitzen. Dieses Verfahren soll beinahe absolut reines Trimethylenbromür und nur äusserst wenig unverändertes  $\text{C}_3 \text{ H}_5 \text{ Br}_2$  nebst über  $160^0$  siedenden Produkten geben.

Hr. W. Sorokin hat bei der Oxydation des Diallyls mit  $\text{K}_2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_7$  und  $\text{S O}_4 \text{ H}_2$ , ausser  $\text{CO}_2$ , Essigsäure erhalten. Da die Entstehung der Letzteren die jetzt übliche Formel, gegen deren Richtigkeit übrigens bereits von anderer Seite Zweifel erhoben war, zu erklären nicht im Stande ist, so beabsichtigt Hr. Sorokin ein Studium der Derivate des Diallyls, welches Aufschluss über seine Structur geben könnte, zu unternehmen.

Hr. Hemilian berichtet über die Constitution des aus Triphenylmethanchlorid durch  $\text{HCl}$ -Abspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffs (diese Berichte XI, 837).

Hr. Letny macht Mittheilungen über Veränderung der Theeröle in glühenden Röhren<sup>1)</sup>.

Die HH. Beilstein und Kurbatoff haben beim Nitriren des symmetrischen Dichloranilins Dichlornitroanilin, welches bei  $170$ — $171^0$  schmilzt und ein bei  $222^0$  schmelzendes Acetylderivat giebt, neben dem bei  $79^0$  schmelzenden Dichlornitroanilin, dessen Acetylderivat bei  $138$ — $149^0$  schmilzt, erhalten. Das erste giebt mit salpetrigem Aether  $\text{C}_6 \text{ H}_3 \text{ Cl}_2 \text{ N O}_2$  (Schmpkt.  $71^0$ ), welches bei der Reduction in bei  $39^0$  schmelzendes Dichloranilin, dessen Acetylderivat bei  $175^0$  schmilzt, übergeführt wird. Das zweite giebt mit salpetrigem Aether Metadichlornitrobenzol (Schmpkt.  $33^0$ ).

<sup>1)</sup> Das Nähere siehe S. 1210 dieses Jahrgangs dieser Berichte.

Hr. Pawlow theilt mit, dass beim Erwärmen des Tetramethyläthylenglycols mit schwacher  $\text{SO}_4\text{H}_2$  Pinakolin, welches bei der Oxydation Trimethylessigsäure giebt, erhalten wird. Diese Ergebnisse in Gemeinschaft mit der Identität der krystallinischen Form und des Schmelzpunkts der Hydrate des gewöhnlichen Pinakons und des Tetramethyläthylenglycols beseitigen jeden Zweifel bezüglich der Structur des Pinakons.

Hr. Jawein berichtet über Hexylene aus Dimethylpropylcarbinol (Sdpkt.  $122.5-123.5^\circ$  unter 762 Mm. Druck) und aus Diäthylmethylcarbinol (Sdpkt.  $121-122.5^\circ$  unter 758 Mm. Druck bei  $0^\circ$ ). Das Hexylen aus dem zuerst erwähnten siedet zwischen  $65-67^\circ$  (757 Mm. Druck bei  $0^\circ$ ), hat bei  $0^\circ$  das spec. Gew. 0.702, bei  $19^\circ = 0.687$  und den Ausdehnungscoefficienten 0.0017, giebt mit HJ ein bei  $142^\circ$  übergehendes Jodür, verbindet sich mit Brom zu einer Verbindung, welche beim Destilliren sich zersetzt und wird durch  $\text{CrO}_3$  zu Aceton, ein kohlenstoffreicheres Keton, Essig- und Propionsäure oxydirt. Diese Eigenschaften führen zu der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:::\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Unter dem Einflusse verdünnter Schwefelsäure (mehr als 2 Vol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auf 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) giebt der Kohlenwasserstoff Dihexylen, welches zwischen  $193-197^\circ$  siedet und dessen spec. Gew. bei  $0^\circ = 0.796$ , bei  $19^\circ = 0.786$  und dessen Ausdehnungscoefficient  $= 0.00065$  ist. Als Dampfdichte wurde die Zahl 5.88 gefunden, während die Theorie 5.81 verlangt. Das Hexylen aus Diäthylmethylcarbinol ist bereits von Caykowsky hergestellt worden. Es siedet bei  $69.5-71^\circ$  [760 Mm. bei  $0^\circ$ ]<sup>1)</sup>, hat bei  $0^\circ$  das spec. Gew. 0.702, bei  $19^\circ = 0.698$  und den Ausdehnungscoefficienten  $= 0.00116$ . Unter dem Einflusse von  $\text{CrO}_3$  giebt es Essigsäure und ein Gemenge von Ketonen, dessen Haupttheil zwischen  $80-86^\circ$  (Methyläthylketon?) und nur wenig von  $86$  bis  $123^\circ$  überging. Diese Oxydationsprodukte führen zu der Formel  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:::\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ . Das aus diesem Kohlenwasserstoff hergestellte Dihexylen siedet zwischen  $196-199^\circ$  und hat bei  $0^\circ$  das spec. Gew. 0.809, bei  $19^\circ = 0.798$  und den Ausdehnungscoefficienten  $= 0.00080$ . Als Dampfdichte wurde die Zahl 5.97 erhalten, während die Theorie 5.81 verlangt.

Hr. M. Lwow giebt in einer vorläufigen Mittheilung an, die Polymerisation des Vinylbromürs gehe vorzüglich unter dem Einflusse der Strahlen des am meisten brechbaren Theiles des Spectrums vor sich. Einmal hervorgerufen, wird sie nur im Falle einer hinreichenden Insolirung erschöpft. Im flüssigen Zustande wird  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$  durch das Licht schneller verändert, als im gasförmigen. Die Polymerisation des gasförmigen Bromürs geht im zerstreuten Licht nur äusserst langsam von statten. — Ausser den bereits von Baumann beschriebenen

1) Caykowsky fand den Siedepunkt zwischen  $68-72^\circ$  liegend.

Eigenschaften des Polymerisationsprodukts hat Hr. Lwow noch die folgenden beobachtet. Es siedet unter 760 Mm. Druck bei 15–16° und löst sich leicht, ohne dass seine Zusammensetzung oder Eigenschaften verändert werden, in Jodmethyl und überhaupt in den Jodanhydriden primärer Alkohole, desgleichen auch in Bromoform, Bittermandelöl und in Anilin, während nach Baumann's Beobachtungen die in Rede stehende Verbindung blos von kochendem  $\text{CHCl}_3$  und Benzol und zwar nur wenig aufgenommen werden sollte. Concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) löst das Polymerisationsprodukt bei gewöhnlicher Temperatur, unter Erzeugung einer amorphen, in Alkohol löslichen Bromnitroverbindung, auf. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° findet eine Reduction statt. Das Reductionsprodukt schmilzt bei 95°, ist etwas in Aether, gar nicht in Alkohol löslich. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Die HH. Paul und Alexander Saytzeff haben durch Zusammenbringen von normal-buttersaurem Aethyl, Jodallyl und granulirtem Zink - Diallylpropylcarbinol dargestellt. Der neue Alkohol, dessen Ausbeute 20 pCt. der theoretischen Menge nicht übersteigt, ist in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche unter 756,7 Mm. Druck bei 194° siedet, bei öfter wiederholtem Destilliren unter Wasserabscheidung sich theilweise zersetzt und einen charakteristischen, etwas sauren und terpenartigen Geruch hat. Sein spec. Gew. ist bei 0° = 0.8707, bei 20° auf Wasser bei 0° bezogen = 0.8564 und der Ausdehnungscoefficient = 0.0089. Diallylpropylcarbinol verbindet sich sehr energisch mit Brom; das Additionsprodukt ist jedoch äusserst unbeständig. Wird zu dem durch viel Aether verdünnten Alkohol die theoretische Menge Brom bei 0° hingesezt und die Lösung unter einen Exsiccator hingestellt, so beginnt selbst unter diesen Bedingungen mit zunehmender Concentration der Lösung eine starke Zersetzung und reichliche Bromwasserstoffentwicklung. Dieser Umstand verhinderte die Autoren, die Menge des addirten Broms genau zu bestimmen. Unter dem Einflusse von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  giebt der in Rede stehende Alkohol  $\text{CO}_2$ , Butter-, Essigsäure und zwei andere, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren. Von den Letzteren krystallisirt die eine in nadelartigen Krystallen, die andere ist bisher in der Form eines dickflüssigen Syrups erhalten worden. Ihre Untersuchung ist wegen Mangel an Material noch nicht abgeschlossen.

Ausser diesem Alkohol sind im Laboratorium des Hrn. A. Saytzeff noch die folgenden dargestellt worden: Allyldiäthyl-, Allyldipropyl- und Diallyläthylcarbinol. Die Beschreibung ihrer Eigenschaften verspricht Hr. Saytzeff demnächst zu geben.

Hr. Krakau theilt mit, dass er auf Veranlassung des Hrn. A. Butlerow sich mit der Untersuchung des Styrols und seiner Polymeren beschäftigt habe. Diese noch nicht abgeschlossene Untersuchung

hat bisher folgende Resultate ergeben. Das Drehungsvermögen des aus verschiedenen Storaxsorten vermittelst Destillation mit Wasserdämpfen hergestellten Styrols ist verschieden ( $-6.8^{\circ}$ ,  $-5.6^{\circ}$ ,  $-3.8$ ,  $-0.6^{\circ}$ ), ebenso wie das spec. Gew. (bei  $0^{\circ} = 0.912$ ,  $0.911$ ,  $0.915$ ,  $0.926$ ), welches gewöhnlich geringer als dasjenige des Cynamol's ist (bei  $0^{\circ} = 0.925$ ). Das nach Fittig's Verfahren dargestellte Cynamol geht vollständig bei  $144-145^{\circ}$  ( $759$  Mm.) über, wobei etwas Metastylol gebildet wird. Das Styrol hingegen, über welches Hr. Krakau verfügte, hatte keinen constanten Siedepunkt. Es begann gewöhnlich bei  $144^{\circ}$  zu kochen, die Temperatur stieg jedoch alsdann stets bis auf  $154^{\circ}$  und sogar darüber hinauf. Während eines Jahres erlitt das Drehungsvermögen verschiedener Styrolportionen keine Veränderung, während die spec. Gewichte, in Folge von Metastylolbildung grösser wurden und zwar um so grösser, je geringer das Drehungsvermögen der betreffenden Portion war:

Rotationsvermögen	spec. Gew. bei $0^{\circ}$		Differenz
	ursprünglich	1 Jahr nachher	
$-0.6^{\circ}$	0.926	0.936	+ 0.010
$-3.8$	0.915	0.921	+ 0.006
$-5.6$	0.911	0.914	+ 0.003
$-6.8$	0.912	0.914	+ 0.002

Das Rotationsvermögen der bei  $-5.6^{\circ}$  rotirenden Portion Styrol nahm nach der Destillation (in dem Destillationskolben war Metastylol zurückgeblieben) zu, wurde nämlich  $= 7.2^{\circ}$ , während das spec. Gewicht im Gegentheil geringer wurde (bei  $0^{\circ}$  vor der Destillation  $= 0.911$ , nach  $= 0.907$ ). Diese Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass das rohe aus dem Storax gewonnene Styrol, wie dies auch van't Hoff gezeigt hat, kein chemisch einheitliches Produkt vorstellt. Hr. Krakau beschäftigt sich gegenwärtig mit der Lösung der Frage, ob chemisch reines Styrol optisch activ ist und hofft künftig die dabei erzielten Resultate mittheilen zu können.

Von den Polymeren des Styrols hat Hr. Krakau Distyrol und Metastylol näher untersucht. Das nach Erlenmeyer hergestellte Distyrol ist ein in Wasser untersinkendes, farbloses Oel von violetter Fluorescenz. Es siedet, sich theilweise zersetzend, ohne aber Styrol zu regeneriren, etwas über  $300^{\circ}$ . Die Formel dieses Kohlenwasserstoffs ist, wie die Analyse und Dampfdichtebestimmung zeigen,  $C_{16}H_{16}$ . Das von Erlenmeyer beschriebene krystallinische Bromür ist dem Autor darzustellen nicht gelungen. Das Nitroprodukt des Styrol ist amorph, die Oxydationsprodukte sind noch nicht untersucht worden. Beim Erhitzen geht Distyrol in Styrol nicht über. Metastylol entsteht aus Styrol unter dem Einfluss der Wärme und des Lichts. Alkali-Metalle verwandeln Styrol in Metastylol unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen nur dann, wenn aus ihnen nicht näher untersuchte, amorphe

Verbindungen entstanden sind. Jegliche Beimengungen verzögern die Bildung des Metastyrols. Besonders stark verhindern die Polymerisation selbst unbedeutende Quantitäten Jod, Schwefel und Brom. Bei der Destillation des in Rede stehenden Polymers (in zugeschmolzenen gebogenen Röhren) entstehen Styrol (Sdpkt. 142—146°, liefert krystallinisches, charakteristisch riechendes Bromür, giebt das von selbst zersetzliche Jodür und bildet beim Erhitzen Metastyrol) und Distyrol (siedet, sich zersetzend, über 300°, fluorescirt und bildet kein krystallinisches Bromür). Zum Schlusse weist Hr. Krakau noch darauf hin, dass das von einigen Chemikern als drittes Polymer bezeichnete Polystyrol, wie aus seinen Eigenschaften und aus den früheren Untersuchungen Howard's geschlossen werden kann, Stilben ist. Hr. Krakau hofft für die Richtigkeit dieser Ansicht bald Beweise anführen zu können und behält sich die Fortsetzung des Studiums der Polymere des Styrols vor.

Bei dieser Gelegenheit erlaubt sich ihr Correspondent mitzutheilen, dass sich die russische chemische Gesellschaft mit der physischen unter dem Namen „russische physico-chemische Gesellschaft“ vereinigt hat. Dem Statut zufolge werden von nun an, ausser den gewöhnlichen Sitzungen der einzelnen Sectionen, während des Jahres noch zwei Sitzungen der vereinigten Gesellschaft veranstaltet. In der ersten Sitzung der vereinigten Gesellschaft wurden folgende Vorträge gehalten. Von Hrn. Mendelejeff „über eine neue, nach seinen Anweisungen construirte Waage“, „über die Vertheilung der Temperatur auf der Erdoberfläche“ von Hrn. Wocikoff und von Hrn. Potilitzin „über Reaktionen, welche unter dem Einflusse der dunklen Entladung vor sich gehen, und über Verbindung des Sauerstoffs mit Stickstoff beim Erhitzen“. Ihr Correspondent beschränkt sich nur auf einen kurzen Bericht der interessanten Mittheilung des Letzteren.

Unter dunkler Entladung versteht man bekanntlich diejenige Form elektrischer Entladung, bei welcher die Moleküle des isolirenden Körpers (z. B. eines Gases) unter dem Einflusse der Condensation polarisirt werden und wie alle zusammen, so auch ein jedes für sich genommen, die Uebertragung der Elektrizität von der einen Armatur auf die andere begünstigen. Dadurch wird die Entladung in eine Menge kleiner Entladungen unter den einzelnen Molekülen vertheilt, der Funken zerstreut und so entsteht eine schwache Temperaturerhöhung. In allen Entladungsformen wirkt die Elektrizität wie Wärme. Ebenso wie die letztere strebt die Elektrizität zusammengesetzte Gase in ihre Elemente, die Moleküle einfacher Körper in Atome, welche sich alsdann an der Grenze des Funkens, je nach den Bedingungen, zu mehr oder weniger complicirten Gruppen vereinigen, zu zerlegen, Nimmt man an, dass bei der Entstehung eines Moleküls aus ungleich-

artigen, wie aus gleichartigen Atomen Wärme entbunden wird, so gelangt man nothwendig zu dem Schlusse, dass die Verbindungstönung einer complicirten Verbindung die algebraische Summe der bei der Reaction statthabenden Wärmewirkungen ist. Die Summe wird + oder — sein, je nachdem, ob bei der Zersetzung der elementaren Moleküle mehr oder weniger Wärme absorbtirt wird, als bei der Bildung zusammengesetzter entbunden. Wenn auf diese Weise das Experiment lehrt, dass z. B. bei der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  58900 Wärmeinheiten frei werden, so drückt diese Zahl nur die Differenz zwischen der Bildungstönung von  $\text{H}_2\text{O}$  (t) und Zersetzungstönung von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  (—) aus. Da aber bei Zersetzung nur des Sauerstoffs allein mehr als 40000 Wärmeeinheiten absorbtirt werden, so ist es leicht zu begreifen, weshalb zur Hervorrufung des Anfangs der Reaction Erwärmung nöthig ist. Bei der Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_2$  werden 58000 Wärmeeinheiten absorbtirt. Nun sind aber zur Ueberführung des Kohlenstoffs in Gasform und zur Zersetzung seines Moleküls ca. 88000 Wärmeeinheiten erforderlich. Folglich wird bei der Verbindung von C mit H zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  in der Wirklichkeit Wärme frei, jedoch eine geringere ( $88000 - 58000 = 32000$ ), als die, welche bei der Zersetzung der elementaren Moleküle absorbtirt wird. Reactionen bei deren Verlauf beträchtlich viel Wärme entbunden wird, gehen, einmal hervorgerufen, von selbst fort; diejenigen aber, bei denen die Summe der Wärmewirkungen gering ist, erfordern eine fortwährende Anwendung einer äusseren Kraft zur Zersetzung der elementaren Moleküle. Die Reactionen verlaufen gewöhnlich bis zu einer durch entgegengesetzte Umwandlung bedingten Grenze; woraus der Schluss zu ziehen ist, dass sie in der Dissociationsperiode und dabei nicht zu ihrem Anfang, sondern in der zweiten Hälfte vor sich gehen. Deshalb erheischt die Bildung von Verbindungen, welche unter Wärmeabsorption entstehen, einen bestimmten Erwärmungsgrad und eine Entfernung der entstandenen, unbeständigen Produkte aus dem erwärmten Medium. Allen diesen Bedingungen entspricht die Einwirkung des elektrischen Funkens und besonders der dunklen Entladung, bei welcher noch eine geringere Anzahl von Molekülen auf einmal und ausserdem in kaltem Medium erhitzt wird. Folglich müssen unter ihrem Einflusse vorzüglich unter Wärmeabsorption entstehende Verbindungen gebildet werden. Der Funke wird die Bildung derjenigen Verbindungen hervorrufen, deren Dissociationsperiode innerhalb hoher Temperaturen liegt, wie z. B.  $\text{C}_2\text{H}_2$  und seine noch weniger gesättigten Condensationsprodukte. Unter dem Einflusse der dunklen Entladung werden hingegen Verbindungen producirt, deren Dissociationsperiode bei niedrigeren Temperaturen beginnt, z. B. complicirte Condensationsprodukte und complicirte Stickstoffverbindungen. Und in der That werden diese Schlussfolgerungen, wie auch die Ansicht, dass Elektri-

cität wie Wärme wirkt, durch einen Vergleich der Reactionsprodukte, welche unter dem Einflusse der Entladung entstehen mit denen, welche auf pyrogenetischem Wege gebildet werden, bestätigt. So liefert  $C_2H_2$  in Weissgluth weniger gesättigte Verbindungen und zersetzt sich zum Theil in C und H. Dasselbe findet unter dem Einflusse des Funkens statt.

Rothgluth und dunkle Rothgluth verwandeln  $C_2H_2$  nur in verschiedenen gesättigte Condensationsprodukte und H, wobei mit zunehmender Temperatur der Sättigungsgrad dieser Derivate abnimmt. Eine ähnliche stufenartige Zersetzung und Condensation im Moment der Ausscheidung findet auch, wie Berthelot's Experimente dargethan haben, bei der dunklen Entladung statt. CO giebt unter dem Einflusse der letzteren weniger gesättigte Produkte:  $C_4O_3$ ,  $C_5O_4$  u. s. f., welche denjenigen bei der Oxydation des Kohlenstoffs auf nassem Wege und bei niedriger Temperatur entstehenden ähnlich sind. Aus  $PH_4$  entstehen gleichfalls, wie unter dem Einflusse der Wärme, so auch der Entladung dieselben Produkte:  $P_2H_4$  und  $P_2H$ . Die Analogie zwischen der Wirkung der Wärme und der Electricität tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Reaction beim Erwärmen und gleichzeitigem Abkühlen, d. h. unter Bedingungen, unter welchen die Entladung vor sich geht, leitet. So hat Hautefeuille beim Durchleiten des Sauerstoffs durch Deville's Röhre (chaude et froide) Ozon und der Autor beim Durchleiten von von Stickstoffverbindungen gereinigter Luft durch dieselbe, Verbindungen des Sauerstoffs mit Stickstoff erhalten.

### 327. R. Gerstl, aus London, den 13. Juni 1878.

Chem. Ges. 2. Mai. Ein Vortrag von S. H. Vines über „Pflanzenphysiologie von chemischem Standpunkte“ war ein bündiges Resumé aller auf diesem Gebiete seit Priestley ausgeführten Arbeiten. Besondere Aufmerksamkeit wird gewidmet der Function des Chlorophylls und dem Ursprunge der Pflanzensäuren.

Chem. Ges. 16. Mai. H. G. H. Fenton, „Wirkung von Hypochloriten auf Harnstoff.“ Wird Harnstoff in Gegenwart von Aetzalkalien und in der Kälte mit Hypochlorit behandelt, so wird nur etwa die Hälfte des Stickstoffs frei. Wendet man aber statt des Aetzkalis ein alkalisches Carbonat an, so wird aller Stickstoff entbunden. Der im ersteren Falle zurückgebliebene Stickstoff existirt als Cyanat und nimmt Verfasser an, dass die Reaction nach der Gleichung:

