

479. Lieben und Zeisel: Bemerkung betreffs Synthese von Glycerinen.

(Eingegangen am 2. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Rücksicht auf die in dem letzten, uns eben zugekommenen Heft dieser Berichte (No. 15) enthaltene Notiz von Hrn. Markownikoff, welcher Versuche ankündigt, um vom Crotonaldehyd, oder von dem durch Reduktion daraus zu erhaltenden Alkohol aus zu dem Glycerin der vierten Kohlenstoffreihe zu gelangen, glauben wir mittheilen zu sollen, dass wir die Reduktion des Crotonaldehyds, sowie seiner Homologen durchgeführt, ferner ein Glycerin der vierten, sowie eins der sechsten Kohlenstoffreihe schon vor längerer Zeit erhalten und einer näheren Untersuchung unterzogen haben. Die ausführliche Abhandlung, in der unter Anderem das Glycerin der vierten Kohlenstoffreihe beschrieben ist, wird schon im nächsten „Monatsheft für Chemie“ enthalten sein, somit in wenigen Wochen erscheinen. —

Hr. Markownikoff theilt in der angeführten Notiz noch mit, dass Hr. Karetnikoff (im Journ. d. russ. chem. Ges. 1877) Versuche über die Reduktion des Crotonaldehyds zu Crotonalkohol angekündigt habe. Zu welchem Resultat diese Versuche geführt haben ist jedoch (selbst jetzt im Jahre 1880) nicht erwähnt und müssen wir daher annehmen, dass dieselben resultatlos geblieben sind. Auch ist es uns nicht gelungen, in der uns zugänglichen chemischen Literatur irgend eine Erwähnung der Karetnikoff'schen Versuche zu finden. Unter solchen Umständen sind wir wohl zu der Meinung berechtigt, dass auf derlei „bloss angekündigte“ Versuche ein Prioritätsanspruch nicht gegründet werden kann. Und wenn dies schon im Allgemeinen richtig ist, so muss es besonders unserer Arbeit gegenüber gelten, über welche wir schon im Jahre 1877 (s. Akad. Anzeiger 1877, p. 178) eine vorläufige Mittheilung gemacht und die wir seitdem unausgesetzt weiter geführt haben.

480. C. Böttinger: Ueber die Constitution der Uviconinsäure.

(Eingegangen am 5. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Mith. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

In meiner Arbeit „Beitrag zur Kenntniss der Brenztraubensäure ¹⁾“ findet sich unter dem Namen Uviconinsäure ein Körper beschrieben, welcher gewonnen worden war, indem man unter besonderen Umständen Ammoniak auf Brenztraubensäure einwirken liess. An ge-

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 188, 329. Diese Berichte X, 362.

nannter Stelle sind einige Eigenschaften und die Analysen der Säure, des sauren Ammoniaksalzes, des Kalk-, Baryt- und Silbersalzes mitgetheilt worden. Aus den Ergebnissen der Analysen ist geschlossen worden, dass der Uvitoninsäure die empirische Zusammensetzung $C_8H_9NO_4$ zukomme, dass sie eine zweibasische Säure sei und die Fähigkeit besitze bei der Salzbildung noch ein Molekül Wasser zu binden, dass die Salze gewissermassen Abkömmlinge einer Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{11}NO_5$ seien. Werden die mitgetheilten analytischen Werthe einer genauen Prüfung unterzogen, so findet man, dass sie sich, mit Ausnahme der für den Wasserstoff gefundenen Zahlen, mit den Formeln $C_8H_7NO_4$ und $C_8H_9NO_5$ in besserem Einklang befinden, als mit den vorhin erwähnten. Aber es ist auch stets weniger Wasserstoff gefunden worden, als diesen Formeln entspricht. Wie aus beigefügter Analyse hervorgeht, kommt der Uvitoninsäure thatsächlich die Formel $C_8H_7NO_4$ zu.

0.1883 g Subst. lieferten 0.3664 g CO_2 entspr. 0.09927 g C = 53.06 pCt. C
 0.0000 g - - 0.0710 g H_2O - 0.00788 g H = 4.19 - H

	Berechnet $C_8H_7NO_4$	Gefunden	
		jetzt	früher
C	53.04	53.06	52.71 52.83 pCt.
H	3.87	4.19	4.73 4.65 -

Die neuerdings ausgeführte Analyse des Silbersalzes der Uvitoninsäure ergab einen Werth, welcher mit dem früher mitgetheilten scharf übereinstimmt.

0.3144 g bei 100^0 getr. Subst. lieferten 0.1642 g Ag entspr. 52.22 pCt. Ag.

Ag	Berechnet $C_8H_7NO_5Ag_2$	Gefunden	
		jetzt	früher
	52.30	52.22	52.26 pCt.

Die folgenden Angaben über die Eigenschaften der Uvitoninsäure mögen noch Platz finden. Die Säure erscheint, mit dem Mikroskop betrachtet, in Form unregelmässiger, sechsseitiger Blättchen, ihr Geschmack ähnelt dem des Chinons, ihre wässrige Lösung giebt, mit etwas Eisenvitriol versetzt, eine intensiv violettrothe Farbenreaktion. Sie löst sich leicht in heissem Anilin, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloracetyl, Phenol, Glycerin, concentrirter Schwefelsäure ohne Farbenreaktion, wenig in siedendem Chloroform, Amylalkohol, spurenweise in siedendem Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff und Benzalchlorid. Chlorwasser und Chlorsäure gaben mit Uvitoninsäure keine Farbenreaktion.

In Berührung mit Phosphorpentachlorid färbt sich die Säure unter ziemlich lebhafter Reaction röthlich. Uebermangansaures Kali oxydirt die Säure. Von den Salzen der Uvitoninsäure ist vielleicht noch das Bleisalz das bemerkenswerthe. Fügt man Bleiessig zur heissen

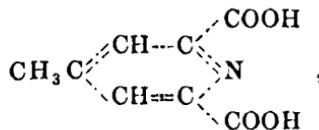
Lösung des uvitoninsauren Calciums, so scheidet sich uvitoninsaures Blei in Form eines dichten Niederschlags ab, welcher sich in überschüssigem, heissen Bleiessig löst. Aus der erkaltenden Flüssigkeit fällt ein schweres, feinkörniges Salz aus.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten des uvitoninsauren Calciums in der Hitze. Neben Spuren von Pyrrol, kenntlich an der bekannten Reaktion, macht sich der intensive, durchdringende Geruch der Pyridinbasen geltend. Zur Darstellung der basischen Körper wurde das uvitoninsaure Calcium, nachdem es noch mit etwas Natronkalk vermischt war, in Reagirzylindern der trocknen Destillation unterworfen. Bei der durchaus glatt verlaufenden Reaktion wurden, ausser einer in Wasser löslichen Base und sehr wenig Ammoniak, nur Spuren von Nebenprodukten erhalten, welche sich in Wasser nicht lösen und bei Behandlung des Destillats mit Bichromat und Schwefelsäure zerstört werden. Die gereinigte, mit Wasserdämpfen destillierte Base besitzt den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen; nähert man ihrer wässrigen Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, so bilden sich dichte, weisse Nebel. Die Analyse des in dicken, schiefen Prismen krystallisirenden Platindoppelsalzes, welches die Farbe des sauren chromsauren Kalis besitzt, in heissem Wasser recht leicht, in kaltem ziemlich löslich ist, beweist, dass die Base Picolin ist.

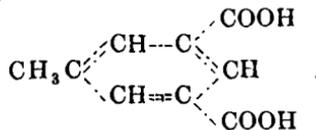
0.1836 g Salz lieferten 0.0605 g Platin entspr. 32.95 pCt. Pt.

Chlorwasserstoffsäures Picolinplatinchlorid verlangt 33 pCt. Pt.

Die Uvitoninsäure ist hiernach als ein Abkömmling des Picolins ¹⁾, als Picolindicarbonsäure zu betrachten. Vielleicht gebührt ihr die Constitutionsformel:



welche eine gewisse Aehnlichkeit besitzt mit der Constitutionsformel der Uvitoninsäure

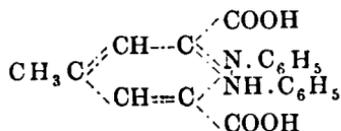


Die Uvitoninsäure entsteht aus der Amidobrenztraubensäure vermuthlich in derselben Weise wie die Aniluvitoninsäure ²⁾ aus der Anilbrenztraubensäure. Die Aniluvitoninsäure ist, wie ich gezeigt habe,

¹⁾ Baeyer's Ann. Chem. Pharm. 155.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 191, 329.

gleichzeitig zweisaurige Base und zweibasische Säure, sie besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_2O_4$ und die Fähigkeit bei der Salzbildung ein Molekül Wasser zu binden. Nur im Silbersalze der Aniluvitoninsäure findet sich dieses Molekül Additionswasser nicht vor; das Salz besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_2O_4Ag_2$; in diesem Punkte weichen also die Uvitoninsäure und die Aniluvitoninsäure von einander ab. Die Aniluvitoninsäure verliert beim Erhitzen auf 110^0 Wasser und verwandelt sich in ein Anhydrid ¹⁾, was bei der Anilglyoxylsäure ²⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist. Die Constitution der Aniluvitoninsäure dürfte vielleicht in dem Ausdruck:



ein Symbol finden.

Dass nicht allein Anilin, sondern auch andere Basen, z. B. Orthotolidin mit Brenztraubensäure ³⁾ zu ähnlichen Combinationen zusammentreten, habe ich bereits früher erwähnt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, namentlich sollen secundäre und tertiäre organische Basen in Anwendung kommen.

München, 3. November 1880.

481. L. F. Nilson: Zur Frage nach dem Atomgewichte des Berylliums.

(Eingegangen am 8. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Prof. Lothar Meyer veröffentlicht in dem letzten Hefte dieser Berichte, S. 1780, einige Bemerkungen, welche er mir schon vor vier Monaten mittheilte und die sich auf eine von mir in Gemeinschaft mit Otto Pettersson unlängst publicirte Abhandlung ⁴⁾ beziehen, worin unsere, schon vorher experimentell begründete Schlussfolgerung noch mehr bestätigt wurde, dass $\text{Be} = 13.65$ und sein Oxyd $= \text{Be}_2\text{O}_3$ sei. Hr. Lothar Meyer setzt im Gegentheil $\text{Be} = 9.1$

¹⁾ So erklären sich die analytischen Resultate, welche ich in meiner Abhandlung über Aniluvitoninsäure mitgetheilt habe. Die Analyse der Substanz, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet war, lieferte Werthe, welche gut der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_4$ entsprachen, war die Substanz bei 110^0 getrocknet worden, so wurden Werthe gewonnen, welche auf die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_2O_4$ hinweisen.

²⁾ Ann. chem. Pharm. 198.

³⁾ Diese Berichte XII, 244.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1451.