

hörende eigenthümliche Kraft angegeben und gründen sie ihre Ansicht grösstenteils auf die folgende Betrachtung.

Jeder Stufe in der durch Wärme hervorgerufenen Gerinnung des Malzauszugs entspricht eine gewisse Modification des Umwandlungsvermögens, und werden umgekehrt Änderungen in dieser letztern Beziehung immer von Coagulation der Eiweissstoffe begleitet.

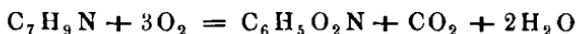
Die das diastatische Vermögen des Malzauszugs zerstörende Temperatur ist nahezu dieselbe, als die, bei welcher alle gerinnbaren Eiweisskörper sich ausscheiden.

Malzextract, das durch eine unglasirte Thonplatte filtrirt worden war, ist ohne alle diastatische Wirkung, und erweist sich bei näherer Untersuchung frei von allen gerinnbaren Eiweisskörpern.

### 372. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 30. Juni 11. Juli 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 3/15. Mai 1879.

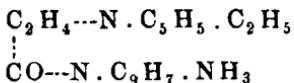
Hr. A. Wischnogradsky verliest eine vorläufige Mittheilung „über einige Derivate des Cinchonins“. In der vorjährigen Publication der H.H. Butlerow und Wischnogradsky (diese Berichte XI, 1253) war angegeben, dass Cinchonin unter gewissen (nicht näher angegebenen) Bedingungen durch Alkali in Chinolin und eine feste Verbindung, welche ihnen in eine andere flüchtige Base und fette Säuren zu zerlegen gelungen ist, gespalten wird. Die zuletzt erwähnte, flüchtige Base hat Hr. Wischnogradsky jetzt einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Sie ist in reinem Zustande eine farblose, schwer in Wasser lösliche und nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche constant bei 166° siedet und die Zusammensetzung C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N hat. Die entsprechende Platinchloridverbindung krystallisiert in grossen, rhombischen, orangerothen Platten. Das Sublimatdoppel-salz stellt lange, nadelförmige, farblose Prismen dar. Von einer 30 prozentigen Chromsäurelösung wird die Base in Gegenwart von Schwefelsäure ziemlich energisch angegriffen. Die Oxydationsprodukte bestehen aus Kohlensäure, Ameisensäure und einer stickstoffhaltigen, mit Laiblin's Nicotin- oder Monocarbopyridensäure identischen Verbindung. Demnach verläuft die Oxydation der Base gemäss der Gleichung:



und die Base ist als Aethylpyridin aufzufassen. Ob letzteres identisch oder bloss isomer mit Anderson's Lutidin ist, bleibt vorerst unentschieden. Ausserdem hat Hr. Wischnogradsky Versuche, welche auf die Erforschung der Chinolinstructur gerichtet waren, angestellt.

Mit Rücksicht auf die von Baeyer und Königs ausgeführten Synthesen dieser Base verzichtet er auf die Weiterführung dieser Experimente, deren Resultate er in Kürze mittheilt, und drückt den Wunsch aus, es möge ihm nur das Studium der Reductionsprodukte des Chinolins, unter denen er, wie weiter unten gezeigt wird, eine flüssige Verbindung aufgefunden hat, überlassen werden. Unter dem Einflusse einer 50 prozentigen, mit Schwefelsäure versetzten Chromsäurelösung liefert Chinolin eine gut krystallisirende Säure, welche dieselben Eigenschaften hat und das gleiche Verhalten bei der trockenen Destillation zeigt, wie die von Ramsay und Dobbie bei der Oxydation des Cinchonins erhaltenen Dicarbopyridensäure. Die Entstehung dieser Säure steht mit der Körner'schen Structurformel des Chinolins, welche durch die von Baeyer und Königs ausgeführten Synthesen bestätigt wird und nach der diese Base Naphtalin, in dem eine Gruppe CH durch Stickstoff ersetzt ist, vorstellt, im Einklange und ist also der Bildung von Phtalsäure aus dem letzteren Kohlenwasserstoffe vollkommen analog. Von Zink und Salzsäure wird Chinolin ziemlich energisch bereits in der Kälte angegriffen und liefert dabei hauptsächlich zwei Reductionsprodukte. Das eine ist harzartig, giebt keine krystallinischen Salze und ist wahrscheinlich mit dem von Königs durch Zink und Essigsäure erhaltenen identisch. Das andere ist flüssig, siedet bei einer dem Siedepunkte des Chinolins nahe liegenden Temperatur, unterscheidet sich aber von dieser Base durch die Eigenschaften der Chlorwasserstoffverbindung, welche aus Wasser in grossen Platten und aus Alkohol in langen Prismen krystallisiert.

Die angeführten Resultate erlauben den Schluss zu ziehen, dass Cinchonin einen Chinolin- und einen Pyridinkern, welche vermittelst eines gewissen Säureradicals mit einander verbunden sind, enthält. Der Pyridinkern ist, wie oben erörtert war, äthyliert, während der Chinolinkern aller Wahrscheinlichkeit nach, hierauf weist wenigstens die Entstehung der Cinchonin- resp. der Monocarbochinolinsäure hin, eine Methylgruppe enthält. Die besondere Stellung des Stickstoffs im Methylchinolin und Aethylpyridin und die leichte Reducirbarkeit des Chinolins drängen die Vermuthung auf, dass bei Wasserstoffaddition die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gelöst wird und dadurch secundäre Basen entstehen. Aus der empirischen Formel des Cinchonins,  $C_{20}H_{24}N_2O$ , lässt sich von der anderen Seite der Schluss ziehen, dass die Chinolin- und Pyridingruppe vermittelst des Säureradicals  $CH_3\cdots CH\cdots CO$  oder  $CH_2\cdots CH_2CO$  verbunden sind. Dihydro-methylchinolin verbindet sich nur unter Verlust eines Wasserstoffmoleküls vermittelst der einen Stickstoffvalenz mit Kohlenoxyd, während Dihydroaethylpyridin in ähnlicher Weise an CH oder  $CH_2$  fixirt wird. In diesem Falle lässt sich die Structur des Cinchonins durch folgende Formel ausdrücken:



Bei der Hydratation dieser Verbindung sollte man die Bildung des Dihydroderivats des Methylchinolins und Aethylpyridins, d. h. secundärer Basen, erwarten, dieselbe erfolgt aber nicht, da unter dem Einflusse von  $\text{CrO}_3$  und KHO Wasserstoff eliminiert und die ursprüngliche doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff regeneriert wird. Bei der Oxydation dieser Verbindung muss auf Kosten des Ueberganges der Methylgruppe in Carboxyl Cinchoninsäure entstehen, und dieses findet auch bekanntlich statt. Die Einwirkung des Kaliumhydroxyds verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach in zwei Richtungen: einerseits findet Hydratation und die Bildung von Methylchinolin statt, andererseits erfolgt eine Oxydation zu Cinchoninsäure und es entsteht aus dieser, unter dem Einflusse des überschüssigen Alkalies, Chinolin. Mit dieser Speculation stehen auch wirklich die Beobachtungen Williams und Wischnogradsky bezüglich der Thatsache, dass Chinolin aus Cinchonin stets beträchtliche Mengen von Lepidin (Methylchinolin) enthält, im Einklange. Hr. Wischnogradsky ist übrigens weit entfernt, die Richtigkeit der obigen Formel zu behaupten. Er hat nur die Absicht, auf die Möglichkeit derselben hinzuweisen und hebt hervor, dass, wenn diese Formel die wirkliche Structur des Cinchonins ausdrücken sollte, die Synthese dieser Base durch Zusammenbringen von Dihydrolepidin und Dihydroäthylpyridin mit dem Chloranhydrid der einen, oder der anderen Chlorpropionsäure sich leicht bewerkstelligen liesse.

Hr. A. Butlerow verliest eine Abhandlung über „Isotributylen“. Während Isodibutylen bekanntlich nur vermittelst des Trimethylcarbinols und beim Erwärmen aus Isobutylen gewonnen werden kann, wird der letztere Kohlenwasserstoff durch Reactionen, während deren Verlauf keine Hydrationsphase wahrnehmbar ist und welche bei einer die gewöhnliche nicht übersteigenden Temperatur verlaufen, zum wenigsten verdreifacht. Zur Gewinnung des Isotributylens lässt man Isobutylen durch ein mässig gekühltes Gemisch aus 5 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser absorbiren. Aus der bei dieser Operation entstehenden Oelschicht wird nach geeignetem Behandeln genügend reines Isotributylen von dem Siedepunkte  $177.5 - 179^\circ$  ( $749 \text{ mm bei } 0^\circ$ ) erhalten. Der in Rede stehende Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche, ziemlich stark lichtbrechende, selbst bei  $30^\circ$  nicht fest werdende Flüssigkeit, welche mit einem eigenthümlichen an Isodibutylen erinnernden, jedoch aromatischeren Geruch begabt und deren spec. Gew. bei  $0^\circ = 0.774$  und bei  $+50^\circ = 0.746$  ist. Unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen absorbiert Isotributylen langsam und ohne merkliche Kohlensäureabscheidung den Sauerstoff der Luft. Die Ab-

sorption findet auch beim Erhitzen in mit Luft oder Sauerstoff angefüllten, zugeschmolzenen Röhren auf circa 190° statt. Setzt man zu dem Kohlenwasserstoff Brom hinzu, so findet eine ziemlich energische Addition statt, es tritt Entfärbung ein, aber schon bald nach dem Anfange der Operation beginnt Bromwasserstoff sich abzuscheiden. Mit Haloidwasserstoffsäuren verbindet sich Isotributylein nicht besonders leicht und es gelingt nicht an den Kohlenwasserstoff so viel Haloidwasserstoff zu fixiren, als zur Bildung einer gesättigten Verbindung erforderlich ist. Durch eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen zu Kohlensäure, Essigsäure, Trimethylessigsäure, eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{22}O_2$ , Aceton und anderen indifferenten Oelen oxydiert. Die Säure  $C_{11}H_{22}O_2$  ist das Hauptprodukt. In Wasser ist sie unlöslich, wird aber von Aether oder Alkohol leicht aufgenommen. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt die Säure in der Form einer dichten, aus glänzenden, breiten, schuppenartigen Krystallen bestehenden Masse zurück. Sie lässt sich unzersetzt destilliren und siedet unter normalem Drucke vorwiegend bei 266° (corr.). Der Schmelzpunkt der Säure lässt sich nicht mit Schärfe bestimmen, da das Schmelzen allmälig vor sich geht und außerdem die Säure sofort nach dem Erstarren etwas leichter schmilzt, als die längere Zeit aufbewahrte. Die frisch erstarrte Säure schmilzt und erstarrt zwischen circa 66 — 70°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie geruchlos, entwickelt aber beim Erhitzen einen schwachen, zugleich aber etwas stechenden, sauren Geruch. Die Säure ist mit ziemlich schwachen, sauren Eigenschaften ausgestattet: obwohl im Stande Carbonate zu zersetzen, wird sie ihrerseits aus den Alkalosalzen durch Kohlensäure zum Theil verdrängt. Wässriges Ammoniak löst sie leicht auf; aber das Ammoniaksalz ist in festem Zustande nicht darstellbar, da schon beim Verflüchtigen der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur, die Säure in freiem Zustande zurückbleibt. Das Natriumsalz,



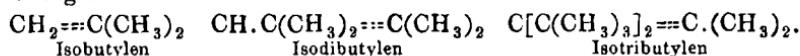
und Kaliumsalz sind krystallinisch und einander sehr ähnlich; die krystallinische Structur des ersten Salzes ist jedoch etwas deutlicher und gröber. Die frisch bereiteten Salze und die in kohlensäurefreiem Raume aufbewahrten werden von Wasser leicht und vollständig aufgenommen, während diejenigen Präparate, welche binnen einiger Tage der Luft ausgesetzt waren, trübe Lösungen liefern, was von der Zersetzung der Salze durch die Kohlensäure der Luft herrührt. Das Magnesiumsalz hat keine deutliche krystallinische Structur, es wird beim Zusammenbringen der Lösungen von Magnesiumsulfat und der Alkalosalze der Säure als ein Niederschlag erhalten, welcher je nach Concentration der Lösungen verschiedenes Aussehen hat. Die kalt bereitete, wässrige

Lösung trübt sich beim Erwärmen, die Trübung verschwindet aber beim Erkalten und röhrt wohl, wie beim trimethylessigsaurer Magnesium, von der Entstehung basischerer Salze her. Die Zusammensetzung des Magnesiumsalzes lässt sich durch keine einfache Formel ausdrücken. Die Verbrennungsversuche führen zu dem Schlusse, dass hier hauptsächlich zwei basische Salztypen vorliegen. Mit den Lösungen der Salze des Bariums, Strontiums, Calciums, Bleies und des Silbers liefern die Lösungen der Alkalosalze der Säure weisse Niederschläge, von denen die beiden ersten — und besonders der Niederschlag des Strontiumsalzes — krystallinische Structur haben, während das Calciumsalz scheinbar amorph ist. Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl und Aethyljodür wurden die entsprechenden Ester erhalten. Dieselben sind farblose, ölartige Flüssigkeiten, welche specifisch leichter als Wasser sind, in der Kochsalzmischung nicht fest werden und schwach aromatisch, ziemlich angenehm riechen. Der Methylester siedet bei circa  $217-220^{\circ}$  (uncorr.), während der Siedepunkt des Aethylesters bei ungefähr  $227-230^{\circ}$  (uncorr.) liegt.

Was das indifferente, bei der Oxydation des Isotributylens entstehende Öl anbetrifft, so stellt es ein Gemenge verschiedener sauerstoffhaltiger Verbindungen mit dem unveränderten Kohlenwasserstoffe dar. Das Öl wurde mehrfach fractionirt und die einzelnen Fractionen wurden analysirt, aber einzelne chemische Individuen konnten aus diesem Gemenge nicht abgeschieden werden. Das Gemenge beginnt etwas über  $100^{\circ}$  zu sieden, wonach die Temperatur nach und nach, bald schneller, bald langsamer bis über  $220^{\circ}$  steigt. Bei  $-20^{\circ}$  wird es nicht fest; Phosphorchlorür greift es ziemlich schwer und zwar nur beim Erhitzen an; eine ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt es selbst beim Kochen nicht; Natrium wirkt auf dasselbe beim Erhitzen unter Bildung dickflüssiger, an der Luft sich braun färbender Substanzen ein. Diese Reactionen und noch andere, z. B. ein misslungener Verseifungsversuch einer Fraction, welche eine zwei Sauerstoffatome enthaltende Verbindung darstellte, erlauben den Schluss zu ziehen, dass die neutralen sauerstoffhaltigen Oele aller Wahrscheinlichkeit nach ketonartige Verbindungen sind, für welche das erwähnte Verhalten gegenüber dem Natrium ziemlich charakteristisch ist.

Was endlich die Structur des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffs anbelangt, so wird sie durch nachfolgende Betrachtungen aufgeklärt. Die von Fr. Lermontoff ausgeführten Versuche (diese Berichte XI, 1255) führen zu dem Schlusse, dass Isotributylen das Produkt der Substitution eines Wasserstoffatoms im Isobutylethen durch tertiarés Butyl darstellt, lassen aber die Frage unbeantwortet, welcher Wasserstoff nämlich substituiert wird. Bedenkt man jedoch den Umstand, dass am leichtesten diejenigen Wasserstoffatome sich an den Reactionen betheiligen, welche mit den weniger hydrogenirten Kohlen-

atomen verbunden sind, so ist zu erwarten, dass im Isodibutyleen der Wasserstoff der Gruppe CH substituiert wird, ähnlich wie bei der Bildung von Isodibutyleen aus Isobutyleen in dem letzteren der Wasserstoff der am wenigsten hydrogenisirten Gruppe  $\text{CH}_2$  der Substitution unterliegt. Die Zusammensetzung folgender Formeln versinnlicht das Gesagte:



Von diesem Standpunkte aus betrachtet, erscheint das Isotributyleen als vierfach substituirtes Aethylen — unsymmetrisches Dimethyl-ditertiärbutyläthylen — also als ein dem Hexylen (Tetramethyläthylen), welches dem Pinakon entspricht und in dieses Glycol, wie Pawlow gezeigt, umgewandelt wird, analog construirter Kohlenwasserstoff. Wir wissen, dass die eine von den im Pinakon enthaltenen Methylgruppen unter dem schwachen Einflusse einer Säure sehr leicht von dem einen Kohlenatom zum anderen übertritt und dadurch ein Derivat (Pinakolin) erhalten wird, in welchem ein Kohlenatom mit drei Methylgruppen verbunden erscheint. Es liegt auf der Hand anzunehmen, dass diese Eigenthümlichkeit der vierfach substituirten Aethylengruppe sich nicht nur im Glycol, sondern auch in dem entsprechenden Kohlenwasserstoff bei der Oxydation in einem sauren Medium offenbaren kann. Wenn man das Statthaben einer solchen Atomumlagerung bei der Oxydation des Isobutylens zulässt, so kann aus ihm in Folge der Metbyumlagerung als das Produkt der ersten Oxydationsphase das Pinakolin  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ , und aus diesem weiter die Methylditertiärbutylessigsäure  $\text{C}(\text{CH}_3)[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2(\text{COOH})$ , welche aller Wahrscheinlichkeit nach die oben besprochene, feste Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$  vorstellt, entstehen. Das Pinakolin  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$  ist möglicher Weise unter den neutralen Oxydationsprodukten enthalten; es ist aber auch denkbar, dass die Atomumlagerung im Momente der Spaltung des Moleküls des Kohlenwasserstoffs vor sich geht, so dass die Entstehung des Pinakolins gar nicht stattfindet. Zugleich kann aber auch ein Theil des Isotributylens ohne Atomumlagerung der Oxydation unterliegen, wobei das Auftreten von Aceton mit seinem Oxydationsprodukte, der Essigsäure, und von Trimethylessigsäure sehr natürlich erscheint. Und in der That muss das unsymmetrische Dimethylbutyläthylen beim Spalten an der Stelle der doppelten Bindung Aceton und Ditertiärbutylketon liefern. Letzteres ist vorläufig unbekannt und wir wissen nicht, ob es sich unter den Oxydationsprodukten befindet, aber es ist klar, dass bei seiner Oxydation, oder bei der Oxydation des Radicals  $\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ , wenn dieselbe direct ohne vorhergehende Ketonbildung verläuft, Trimethylessigsäure gebildet werden muss.

Sollte die angeführte Interpretation der Entstehung der Säure  $C_{11}H_{22}O_2$  aus  $C_{12}H_{24}$  richtig sein, so war zu erwarten, 1) dass bei der Oxydation des Isotributylens in nicht saurer Flüssigkeit die Entstehung dieser Säure ausbleiben kann und 2) dass auch andere vierfach substituirte Aethylene bei der Oxydation in einem sauren Medium um ein Kohlenatom ärmere Körper als die Kohlenwasserstoffe und ein tertiares Alkoholradical enthaltende Säuren liefern können. Das eine wie das andere hat Hr. Butlerow durch den Versuch bestätigt. Einerseits wurde gefunden, dass Isotributyle unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat nur Essig- und Trimethyllessigsäure neben neutralen, sauerstoffhaltigen Oelen liefert, andererseits, dass bei der Oxydation des Tetramethyläthylens durch eine ebenso concentrirte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, wie die zur Oxydation des Isotributylens verwendete, neben Aceton und Essigsäure etwas Trimethyllessigsäure entsteht. Letztere Säure wird gar nicht, oder fast gar nicht gebildet, wenn man das Oxydationsgemisch mit mehr Wasser verdünnt. Ebenso hat Hr. Butlerow beobachtet, dass von der festen Säure  $C_{11}H_{22}O_2$  mehr gebildet wird, wenn Isotributyle mit einer concentrirten Oxydationslösung behandelt wird, als mit einer verdünnten.

Die auf diese Weise aufgeklärte Structur des Isotributylens und die von Fr. Lermontoff ausgeführte Synthese dieses Kohlenwasserstoffs führen zu dem Schlusse, dass der Condensationsprocess des Isobutylens zu Isotributyle auf Hydratation und Dehydratation zurück zu leiten ist, d. h. dass der Process, ungeachtet der scheinbaren Verschiedenheit des Reactionsverlaufs, der Umwandlung des Isobutylens in Isodibutyle analog ist.

Hr. Tschelzaff gibt eine Notiz „über Stickstoffbestimmung in den explosiven Salpetersäureestern.“ Der Autor hat die von Champion und Pellet vorgeschlagene Methode, den Stickstoff der organischen Salpetersäureverbindungen zu bestimmen (diese Berichte IX, 1610) in der Art abgeändert, dass er die Zersetzung im Kohlensäurestrom ausführt und die Menge des gebildeten Eisenchlorids nach Fresenius durch Titration mit Zinnchlorür und hernach mit Jod ausfindig macht.

In der Mittheilung des Hrn. Tugolessoff, „über den aus Diamylen entstehenden Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ “ wird die Ansicht Bauer's bezüglich der Identität dieser Verbindung mit Tereben widerlegt. Nach Hrn. Tugolessoff's Untersuchung ist der besagte Kohlenwasserstoff weder im Stande in Cymol überzugehen, noch bei der Oxydation Terephthsäure zu geben.

Eine vorläufige Mittheilung des Hrn. W. Winogradoff bespricht die auf Veranlassung des Hrn. Gustavson unternommene Untersuchung „der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf

**Chloracetyl.** Die Reaction verläuft beim schwachen Erwärmen unter Chlorwasserstoffentwickelung. 1 Molekül Aluminiumchlorid wirkt auf 4 Moleküle Chloracetyl unter Entbindung von vier Molekülen Chlorwasserstoff und Bildung einer festen Masse ein. Letztere entwickelt bei der Zersetzung durch Wasser 1 Molekül Kohlensäure. Die wässrige Lösung des Zersetzungspunkts gibt ein Destillat, aus dem Kaliumcarbonat eine in Wasser aufschwimmende, nach Aceton riechende und mit Kaliumbisulfid eine krystallinische Verbindung liefernde Oelschicht abscheidet. Das eingehendere Studium dieser Reaction und der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Säurechloranhydride im Allgemeinen wird vorbehalten.

Hr. Maltschewsky hat dithionsaures Anilin durch Zusammenbringen wässriger Lösungen von Anilinsulfat und dithionsaurem Barium dargestellt. Beim Hinzusetzen von Aether fallen aus der weingeistigen (98 pCt.) Lösung kleine, fast absolut farblose Nadeln aus, welche beim Stehen an der Luft verharzen, eine braunrothe Farbe annehmen und unter Schwefligsäureanhydridentbindung sich langsam zersetzen. Bei  $74^{\circ}$  zersetzt sich das Salz ohne zu schmelzen in Anilinsulfat und Schwefligsäureanhydrid. Es ist leicht in Wasser, etwas schwerer in Weingeist und gar nicht in Aether löslich.

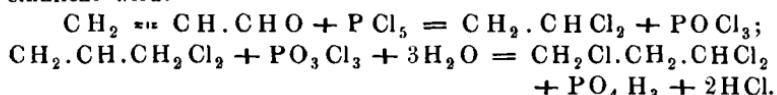
Hr. Tawildaroff macht eine vorläufige Mittheilung „über einige Reactionen des Acroleins und Glycerins.“ Es ist ihm nicht gelungen die Angabe Alsberg's bezüglich der Entstehung von Triäthylglycerin beim Erhitzen von Acrolin mit absolutem Alkohol und Essigsäure zu bestätigen. Glycerin giebt unter dem Einflusse von Kalk, Aceton, eine bei  $160^{\circ}$  siedende Verbindung  $C_6H_{12}O$  und Gase, welche von Brom nicht absorbirt werden, aber beim Verbrennen Kohlensäure geben. Der Aceton ist gegenwärtig mit dem Studium der Einwirkung von Zinkchlorid auf Glycerin beschäftigt.

Die HH. Beilstein und Jawein besprechen „eine neue Methode, Mangan von Eisen zu scheiden.“ Dieselbe besteht darin, dass man zu der mit Cyankalium übersättigten Lösung Jod hinzugiebt. Das Mangan fällt dabei als Hyperoxyd aus.

Hr. Wroblewsky schlägt vor, das benachbarte Xylol von seinen Isomeren vermittelst des Acetyl derivats zu trennen.

Hr. Krestownikoff macht eine Mittheilung „über  $\beta$ -Chlor-propionsäurealdehyd.“ Derselbe wird, wie schon berichtet (diese Berichte X, 1104), durch Verbindung des Acroleins mit Salzsäure dargestellt, krystallisiert aus alkoholischer Lösung in langen, dünnen, farblosen Nadeln, schmilzt bei  $34.5 - 35.5^{\circ}$  (nach Geuther und Cartmell bei  $32^{\circ}$ ), zersetzt sich beim Aufbewahren, ist sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich und giebt unter dem Einflusse von Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.4)  $\beta$ -Chlor-

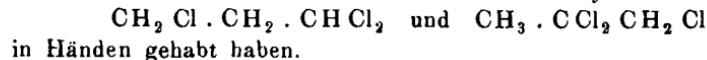
propionsäure. Was die Produkte anbetrifft, welche Geuther durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus Acrolein dargestellt hat, so interpretirt Hr. Krestownikoff in folgender Weise ihr Entstehen und ihre Structur. Geuther glaubte bekanntlich ausser Acroleinchlorid noch die gleichzeitige Bildung einer mit demselben isomeren Verbindung des Dichlorglycids und des Trichlorhydrins, welches auch aus dem salzauren Acrolein entstehen soll, constatirt zu haben. Nach Krestownikoff erscheint die Bildung des Trichlorhydrins auf diesen Wegen als eine unwahrscheinliche und er spricht daher die Ansicht aus, dass Geuther statt der in Rede stehenden Verbindung Isotrichlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$  in Händen gehabt hat, dessen Entstehen durch nachstehende Formeln leicht verständlicht wird:



Dafür spricht auch der Umstand, dass die fragliche Verbindung bei einer niedrigeren Temperatur ( $144 - 148^\circ$ ) siedet als Trichlorhydrin ( $158^\circ$ ), da die Siedepunkte aller Haloidsubstitute des Kohlenwasserstoffs, in denen die Haloidatome mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind, niedriger liegen, als derjenigen, welche die Haloidatome auf mehrere Kohlenatomen vertheilt enthalten. Die Bildung des Dichlorglycids versinnlicht Krestownikoff, sich auf die Beobachtung Geuther's, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf  $\beta$ -Chlorpropionsäurealdehyd Chlorwasserstoffentweicht, berufend, durch die Gleichung

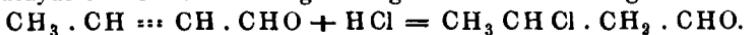


Es ist also anzunehmen, dass Isotrichlorhydrin, welches in reinem Zustande unzersetzt überdestillirt, bei der Rectification in Gegenwart einiger Substanzen Salzsäure abscheidet. Endlich hebt Hr. Krestownikoff hervor, dass die Angaben von Geuther und Reboul bezüglich der Entstehung von Trichlorhydrin aus den isomeren Dichlorglycidien  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \text{CH}=\text{Cl}$  (Siedepunkt  $109^\circ$ ) und  $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  (Siedepunkt  $94^\circ$ ) durch Chlorwasserstoffaddition im Widerspruche mit der Gesetzmässigkeit, nach welcher die Verbindung der ungesättigten Kohlenwasserstoffhaloidsubstitutionsprodukte mit Halidwasserstoffsäuren erfolgt, stehen und nicht genügend bewiesen sind. Nach seiner Ansicht ist viel wahrscheinlicher anzunehmen, dass die beiden citirten Chemiker zwei verschiedene Isomere des Trichlorhydrins:



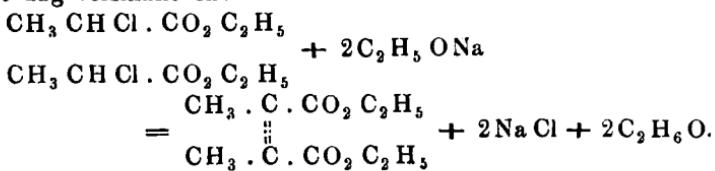
Hr. Krestownikoff hat in der Abhandlung „über  $\beta$ -Chlorbuttersäurealdehyd“ nachgewiesen, dass das Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Crotonaldehyds die genannte Verbindung dar-

stellt, da es unter dem Einflusse von Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.4)  $\beta$ -Chlorbuttersäure liefert. Die Verbindung des Crotonaldehyds mit Salzsäure erfolgt also gemäss der Gleichung:

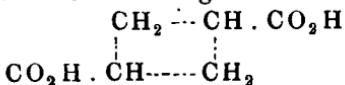


Hieraus folgt nach Karetnikoff, dass bei der Haloidwasserstoffaddition das Haloid an den von dem oxydirtten Kohlenatom am weitesten entfernten Kohlenstoffatom gebunden wird, während bei der Substitution das Gegentheil stattfindet. Gegen diese Verallgemeinerung spricht die Beobachtung Hemilian's bezüglich der vorzüglichen Entstehung von  $\alpha$ -Derivaten bei der Jod- und Bromwasserstoffaddition von Seiten der festen Crotionsäure, während der Umstand, dass nach Linnemann Acrylsäure bei Haloidwasserstoffaddition ausschliesslich  $\beta$ -Derivate liefert, derselben als Stütze dient. Hr. Karetnikoff ist geneigt, diese Verschiedenheit durch den Einfluss der Temperatur zu erklären.

Die HH. Markownikoff und Krestownikoff geben eine vorläufige Notiz „über Homoitakonsäure.“ Durch Hinzusetzen von bei 200° entwässerter Natriumäthylat oder -methylat zu angewärmtem  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäther haben die Autoren außer Alkohol und Aethylmilchsäureäther noch einen anderen Ester, welcher beim Verseifen eine krystallinische, bei 170—171° schmelzende Säure liefert, erhalten. Die Säure ist zweibasisch, hat die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ , und die Entsehung ihres Esters lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



Die Säure ist folglich ungesättigt und verhält sich zur Adipinsäure ebenso, wie Itakonsäure zur Brenzweinsäure. Bis jetzt ist es jedoch den Autoren nicht gelungen, Bedingungen aufzufinden, um sie mit Haloiden oder Haloidwasserstoffsäuren zu verbinden, und sie halten es für möglich, dass die Säure eine geschlossene Kette



enthält.

Das Studium „der Produkte der trockenen Destillation des phthalsauren Kalks“ hat Hrn. O. Miller folgendes Resultat geliefert. Es ist ihm gelungen, die Bildung von Benzol, Benzophenon, einer krystallisirenden Verbindung vom Schmelzpunkt 145.5—146°, welche scheinbar mit Hemilian's Diphenylenphenylmethan identisch ist, und einer Substanz, welche bei 243—244° schmolz und dieselben

Eigenschaften hatte, wie der von Thörer und Zincke bei Einwirkung von Natronkalk auf  $\alpha$ -Benzpinakon erhaltene Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{10}$  nachzuweisen. Die beiden letzteren Produkte entstehen in einer so geringen Menge, dass von einem eingehenderen Studium derselben nicht die Rede sein konnte. Dieselben Produkte, mit Ausnahme der zuletzt erwähnten Verbindung entstehen auch bekanntlich bei der trockenen Destillation von Calciumbenzoat, welcher Umstand zu der Voraussetzung führt, das phtalsaures Calcium im ersten Stadium der Reaction Calciumbenzoat liefert. Dem Autor ist es jedoch nicht gelungen, die Entstehung von Benzoësäure nachzuweisen. Das Nichtauftreten des Ketons  $C_6H_4 \equiv CO$ , dessen Gewinnung das Hauptziel der ausgeführten Untersuchung war, bestätigt die Meinung Kekulé's bezüglich der Nichtexistenz von Verbindungen  $C_6H_4 \equiv X$ , d. h. solcher Verbindungen, in denen die Gruppe  $C_6H_4 \equiv$  mit einem elementaren Atom verbunden wäre. Der Autor ist gegenwärtig mit dem Studium der Produkte der trockenen Destillation von Calciumsuccinat beschäftigt.

Hr. L. Schischkoff theilt „über die chemische Zusammensetzung der Milch“ mit. Von der Betrachtung ausgehend, die Milch sei eine Emulsion von Fett in einer gewissen Flüssigkeit, hat Hr. Schischkoff Versuche angestellt, verschiedene Fette zu emulsiren. Eine schwache Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung (2 Th. Salz auf 500 Th. Wasser) emulsirt nur solche Fette, welche, wenn auch in sehr unbedeutender Menge, freie Fettsäuren enthalten. Je reicher das Fett an festen Bestandtheilen ist, desto leichter wird es emulsirt. Um an festen Bestandtheilen arme Fette zu emulsiren, ist es nötig, die Menge der freien fetten Säuren zu vergrössern. Dabei ist hervorzuheben, dass die Emulsirungsfähigkeit der Flüssigkeit nicht durch den bei gewöhnlicher Temperatur starren Zustand der festen Bestandtheile bedingt wird, da das Fett, welches emulsirt werden soll, vorher in den flüssigen Zustand übergeführt werden muss, sondern durch die von ihrer Zusammensetzung abhängende grössere Anziehung derselben, als der flüssigen Fette, von Seiten der emulsirenden Flüssigkeit. Die alkalische Lösung emulsirt Fette, wenn die kleinsten Theilchen derselben eine genügende Anziehung auf irgend ein Bestandtheil des Fettes ausüben, wobei der übrige Theil des Fettes zu der emulsirenden Flüssigkeit absolut indifferent sein kann. So lassen sich z. B. Terpentinöl, Mineralöl und dergl. leicht emulsiren, wenn man ihnen ein wenig Stearinsäure beigeibt. Ein Fett, welches in einer alkalischen Flüssigkeit nicht emulsirbar ist, wird leicht emulsirt, wenn man in derselben vorher ein anderes Fett emulsirt hat. Das aus der Kuhmilch vermittelst einer Mischung von Alkohol und Aether extrahierte Fett enthält eine gewisse Quantität fetter Säuren und ist deshalb leicht emulsirbar. Die geschmolzene

Kuhbutter, in welcher relativ weniger Säure und feste Fette enthalten sind, emulsiert verhältnismässig viel schwerer. Der flüssige Theil der Kuhbutter ist fast gar nicht emulsirbar; emulsiert aber sehr leicht, wenn man ihm festes Fett und eine geringe Menge fetter Säuren hinzusetzt. Umgekehrt büsst das mit einer alkalischen Carbonatlösung gewaschene Kuhfett die Fähigkeit zu emulsiren gänzlich ein. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die kohlensauren Alkalien vorzüglich von dem festen Fette der Kuhbutter angezogen werden und mit demselben eine Verbindung eingehen. Was die Natur der Säuren anbetrifft, welche die Emulsirbarkeit des Milchfettes bedingen, so hat Hr. Schischkoff sie bisher mit der nöthigen Genauigkeit nicht constatiren können. Wie aber aus einigen Eigenschaften der Salze und den Schmelzpunkten der Säuren geschlossen werden kann sind unter ihnen Myristin-, Caprin-, Capron- vielleicht auch Butinsäure und noch andere vorhanden. Eine Emulsion ist gut zu nennen, wenn sie glänzend weiss ist, das Glas stark schmiert, sich langsam emporhebt und beim Stehen eine beträchtlich grössere Schicht ausscheidet, als das in Angriff genommene Fett. Unter dem Mikroskop erscheint sie aus kleinen, ziemlich gleich grossen Kügelchen zusammengesetzt. Hieraus ist ersichtlich, dass die Emulsion in der Zertheilung des Fettes in kleine Kügelchen und in der Fixirung derselben an der Oberfläche der emulsirenden Flüssigkeit besteht. Dies wird durch die molekulare Anziehung irgend eines Bestandtheils des Fettes von Seiten der Flüssigkeit bedingt. Je grösser diese Anziehung ist, desto kleinere Kügelchen werden gebildet, aber desto unbeständiger ist zugleich auch die Emulsion. Das Schütteln begünstigt die Verkleinerung der Kügelchen und beschleunigt dadurch die Zersetzung der Emulsion. Die beständigsten Emulsionen geben Fette, in denen fette Säuren enthalten sind, welche sich schwer mit Alkalien verbinden; denn die Alkalosalze der fetten Säuren ziehen die Fette nur schwach an. Durch andauerndes Schütteln wird die Emulsion gänzlich in Fett und Seife, welche auf einander nicht weiter einwirken, zersetzt. Bei der unvollkommenen Zersetzung entsteht eine Reihe von Zwischenprodukten. Die Emulsion erleidet schon Zersetzung beim Stehen, beim Abkühlen, bei Verdünnung mit Wasser, Alkohol oder Aether und bei Manipulationen, welche die Seifenbildung beschleunigen, so z. B. beim Erwärmen, Hinzusetzen concentrirter Kalilauge und dergl. Im Uebersusse hinzugesetzte Eiweissstoffe, zersetzen die Emulsion sehr leicht, wobei seifenartige, aus fetten Säuren, Fett, Eiweissstoff und Alkalien oder sogar Salzen bestehende Verbindungen entstehen. Eine solche Verbindung zieht das übrige Fett weit weniger an, weshalb letzteres sich abscheidet. Aus diesen seifenartigen Verbindungen lässt sich das in ihnen enthaltene Fett weder durch Aether, noch Weingeist, wohl aber durch eine Mischung beider

extrahiren. In Gegenwart von Calciumsalzen zersetzen die Eiweissstoffe die Emulsionen weniger leicht, da eine Mischung der Eiweissstoffe mit Kalksalzen und besonders den Phosphaten eine beträchtliche Anziehung auf die Fette ausübt.

Dass die Milch eine Emulsion von Fett in einer Flüssigkeit, welche Eiweissstoffe, Salze und Zucker enthält, ist, hat Hr. Schischkoff dadurch wahrscheinlich gemacht, dass er aus den natürlichen Componenten der Milch ähnlich zusammengesetztem Fett und gleicher Flüssigkeit eine der Milch sehr ähnliche Emulsion dargestellt hat. Die beim Stehen der Milch vor sich gehenden Processe beruben auf der Entstehung verschiedener neuer Emulsionen. Der Rahm hat je nach der Zeit seiner Entstehung verschiedene Zusammensetzung. Die erste Portion giebt die beste Butter und besteht aus Fett, alkalischen Phosphaten und Albumin, welche eine in Wasser und schwachen Säuren unlösliche Verbindung liefern; später beginnen an Eiweissstoffen und Kalksalzen reichere Verbindungen empor zu steigen. Die letzteren Emulsionen bestehen aus kleineren Kügelchen, enthalten freie fette Säuren und geben eine viel gröbere Butter. Zugleich mit dem Emporsteigen dieser letzteren Emulsionen beginnt die Milch sauer zu werden und in Folge dessen geht alles, was in schwachen Säuren unlöslich ist und hinreichend geringes specifisches Gewicht hat, in den Rahm über. Darin liegt die Ursache, weshalb die letzten Portionen Rahm zuweilen schichtenweise emporsteigen. Beugt man dem Sauerwerden der Milch vor, so wird nur wenig Rahm gebildet. Die Butter besteht aus Fett und einer kalkhaltigen, in Wasser unlöslichen Emulsion. Endlich sei erwähnt, dass der Autor in den Molken einen von Albumin und Casein verschiedenen Eiweissstoff entdeckt hat. Die synthetischen Versuche haben dargethan, dass Casein ohne Albumin nur Milch, aber keinen Rahm giebt. Diese beiden Eiweissstoffe zusammen geben Milch und Rahm, aber der letztere wird nur dann in einer der natürlichen ähnlichen Form erhalten, wenn der dritte erwähnte Eiweissstoff zugegen ist.

### 373. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Walter Weldon in Burstow. Verbesserungen in der Soda-fabrikation nach dem Leblanc-Versfahren. (Engl. P. No. 2776, v. 11. Juli 1878.) In die Mischung der Rohstoffe kommt nicht ganz die dem Sulfat äquivalente Menge an Calciumcarbonat. Um das unter diesen Verhältnissen gebildete Natriumsulfid in Soda umzuwandeln, wird kurz vor dem Abziehen der Charge noch eine gewisse Menge Calciumcarbonat in Pulverform, zwischen 5 und 20 pCt. der Masse, untergemischt. (Mactear setzt bekanntlich schliesslich Aetzkalk der Charge zu.)