

Magnesia unter 70° neutrales Carbonat erhalten wird (siehe *diese Berichte* XIV, 1708), entsteht durch sofortiges Kochen der Lösung das basische Carbonat des Handels, und zwar bei jeder Concentration von ziemlich gleicher Zusammensetzung: $\text{MgO} = 4.24$, $\text{CO}_2 = 34.2$, $\text{H}_2\text{O} = 22.4$. Dieselbe Zusammensetzung, der Formel $5 \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{Mg(OH)}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$ entsprechend, wurde bei 9 verschiedenen bei 100° getrockneten Handelsmustern angetroffen. Hier ist das Verhältniss von Magnesia und Kohlensäure 7 : 5, während die nach dem älteren Verfahren durch Fällung eines Magnesialzses mit Natriumcarbonat erhaltene *Magnesia alba* jene beiden Bestandtheile im Verhältniss 4 : 3 enthält. Der zuweilen (Kraut, *Arch. Pharm.* XIV, 252) niedriger gefundene Gehalt an Magnesia bezieht sich wahrscheinlich auf lufttrockne Proben. — Die *Magnesia carbonica ponderosa* der englischen Pharmacopöe enthält 42.58 MgO und 34.1 CO_2 . Sie besteht aus rundlichen, amorphen Körnern, nicht wie die beiden anderen Präparate, aus Kryställchen. — *Magnesia usta*. Die aus *Magnesia carbonica levis* gewonnene Magnesia besitzt das Volumgewicht 2.74, die *Magnesia usta ponderosa* 3.056, die Magnesia aus neutralem Carbonat 3.69.

Mylus.

Organische Chemie.

Das Tereben aus Diamylen von J. Tugolessow (*J. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 445). Zur Gewinnung des Diamylens wurde der Theil des käuflichen Amylens (Wischnegradsky über die Darstellung des Dimethyläthylcarbinols, *diese Berichte* 10, 81), welcher sich in Schwefelsäure aufgelöst hatte mit Wasser und Schnee verdünnt und bei einer etwas kühleren, als Zimmertemperatur einige Tage stehen gelassen. Die aufschwimmende Oelschicht war genügend reines Diamylen, das nach 2—3 Destillationen zwischen 153 — 160° übergieng. Die Ueberführung in das Bromür geschah durch allmähliches Zugiessen von Brom zu der ätherischen Lösung des Diamylens. Vor dem Verjagen des Aethers wurde erst ein Ueberschuss von alkoholischem Aetzkali zugefügt, das zugleich auch zur Zersetzung des Bromürs diente, wozu ein 7—8 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich war. Vorthailhaft ist, nach dem Entfernen des entstandenen Bromkaliums, noch eine zweite Behandlung mit Aetzkali. Aus dem erhaltenen Oele wurde der zwischen 140 — 170° siedenende Antheil noch 17—20 Mal destillirt, wobei dann zuletzt bei 147 — 153° eine Flüssigkeit übergieng, die alle Eigenschaften des Rutilens von

Bauer besass. Das Bromür $C_{10}H_{18}Br_4$ aus dem Rutilen darzustellen gelang nicht, daher musste man vom Bromür $C_{10}H_{18}Br_2$ ausgehen, welches nun ebenderselben Behandlung unterworfen wurde, wie das Bromür des Diamylens, wobei endlich eine der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $145-150^\circ$, erhalten wurde. Dieser Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, aller Wahrscheinlichkeit nach das Tereben von Bauer ist mit dem Tereben nur isomer und gehört zu den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe. Mit Brom giebt er ein unbeständiges Bromür, das beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren nicht, wie das Bromür des Terebens in Cymol übergeht. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird keine Terephtalsäure erhalten (*diese Berichte* 12, 1486).

Jawein.

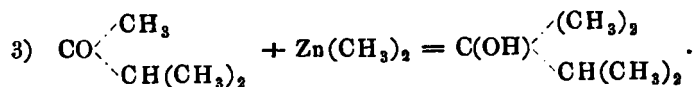
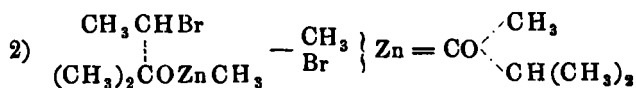
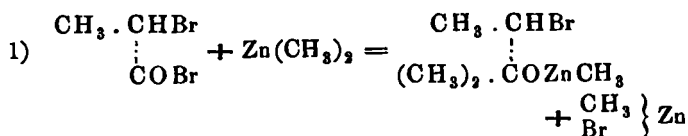
Ueber die Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf die Bromanhydride gesättigter α -Monobromsäuren von M. Kaschirski (*J. d. russ. physiol.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 73). Seitdem Winogradow (*diese Berichte* X, 407) bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Bromanhydrid der Bromessigsäure einen secundären Alkohol, das Methylisopropylcarbinol, statt des erwarteten tertiären erhalten hatte, bot die Erforschung analoger Reaktionen mit den höheren Homologen der Bromessigsäure ein erhöhtes Interesse. Die Ausführung dieser Reaktionen geschah auf folgende Weise. Das in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befindliche Zinkmethyl wurde fast zum Sieden erhitzt und dann durch einen mit Glashahn versehenen Trichter das bromirte Bromanhydrid tropfenweise zugegossen. Die Reaktion begann sofort und musste später nicht allein durch Entfernen des Brenners, sondern noch durch Abkühlen des Kolbens gemildert werden. Vor Ausarbeitung dieser Bedingungen wurde die Reaktion ohne vorheriges Erwärmen geleitet, wobei jedoch, da bei Zimmertemperatur anfangs fast gar keine Einwirkung stattfindet, später aber dieselbe desto stürmischer wird, Explosionen beinahe unvermeidlich waren.

α -Brompropionylbromid und Zinkmethyl. Zur Darstellung des ersteren wurde das nach Gall (*Ann. Chem. Pharm.* 129, 53) aus Propionsäure, Brom und rothem Phosphor dargestellte Bromanhydrid mit dem Siedepunkt $104-106^\circ$ durch Erwärmen bei 100° mit Brom in zugeschmolzenem Rohre bromirt und dann die Struktur $CH_3 \cdot CHBr \cdot COBr$ des, als farblose bei $154-155^\circ$ siedende Flüssigkeit erhaltenen α -Brompropionylbromids durch Ueberführen in die entsprechende Monobromsäure und weiter in die Oxsäure, die Gährungsmilchsäure, bewiesen. In dem Reaktionsprodukte des α -Brompropionylbromids (1 Mol.) und des Zinkmethyls (3 Mol.) erschienen schon am folgenden Tage grosse farblose Krystalle, doch selbst nach Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Monaten war die Erstarrung nicht durch die ganze Masse erfolgt.

Nach dem Zersetzen mit Schnee und Wasser und Behandeln mit Schwefelsäure, wurde das aufschwimmende Oel durch geglühte Pottasche getrocknet und fraktionirt, wobei der Hauptantheil zwischen 110—125° überging. Derselbe wurde mit Natrium gekocht, durch Baryt getrocknet und wieder fraktionirt. Die bei 118—119° übergehende farblose, ölige Flüssigkeit erwies sich, allen ihren Eigenschaften nach und durch Darstellung des entsprechenden Chlorürs, Jodürs, Hexylens, als der tertiäre Hexylalkohol, Dimethylisopropylcarbinol. α -Brompropionylbromid reagirt also mit Zinkmethyl nicht analog dem Bromacetyl bromid.

α -Bromisobutyrylbromid und Zinkmethyl. Sowohl die Reaktion zwischen diesen beiden Verbindungen, als auch die Darstellung des erforderlichen Bromids und die Feststellung der Struktur desselben wurden ganz so, wie im vorhergehenden Falle, ausgeführt, welchem auch der ganze Verlauf der Reaktion analog war. Als Endprodukt entstand das krystallinische, bei 83° schmelzende Hydrat des Pentamethyläthols von Butlerow (*diese Berichte* VIII, 165), welches durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid in das gewöhnliche Pinakolin $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ übergeführt wurde.

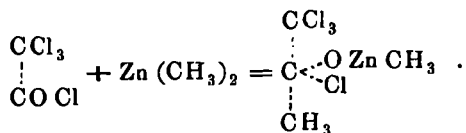
α -Brombutyrylbromid und Zinkmethyl. Das in beiden ersteren Fällen eingehaltene Verfahren wurde auch hier wieder benutzt. Zur Feststellung der Struktur des erhaltenen Heptylalkohols wurde derselbe der Oxydation unterworfen, als deren Produkte dann Aceton, Methyläthylketon und Essigsäure nachgewiesen werden konnten. Obgleich nun dieses Resultat keinen ganz bestimmten Schluss ziehen lässt, so glaubt Verfasser dennoch den erhaltenen Heptylalkohol als das Methyläthylisopropylcarbinol ansehen zu können. — Die Reaktion der Bildung tertiärer Alkohole in den eben beschriebenen 3 Fällen erklärt Verfasser, indem er annimmt, dass dieselbe in 3 Phasen vor sich geht, was für den ersten Fall z. B. durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:



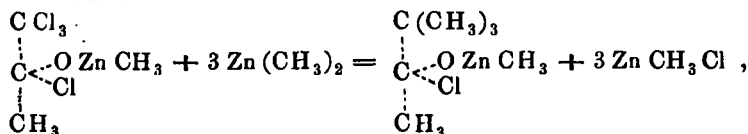
Jawein.

Ueber die Einwirkung des Zinkmethyls auf Tri-, Di- und Monochloracetylchlorid von J. Bogomolez (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 1, 395). In Anbetracht der Arbeiten von Winogradow (*diese Berichte* 10, 407) und Kaschirski (siehe d. vorhergeh. Referat) bot die Untersuchung des Einwirkens des Zinkmethyls auf die Bromanhydride bromirter Säuren, in welchen mehr als ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt ist, ein besonderes Interesse. Der leichteren Zugänglichkeit wegen wurden aber nicht Bromderivate, sondern Derivate der Tri- und Dichloressigsäure und, als Parallelversuch noch Monochloracetylchlorid benutzt, welche nach der Methode von Butlerow durch Einwirken von Phosphorpentachlorid auf die chlorirten Säuren und späteres Zufügen des entsprechenden, vollkommen trockenen, Salzes dargestellt wurden. Das bis jetzt noch unbekannt gewesene Dichloracetylchlorid siedet bei 108° und ist, gleich dem Trichloracetylchlorid (Sp. 116—118), eine charakteristischen Geruch besitzende Flüssigkeit, von grösserem specifischem Gewicht als Wasser, von welchem es nur beim Erwärmen oder längeren Stehen zersetzt wird. Die Reaktion zwischen dem Zinkmethyl und den Chloranhydriden wurde jedesmal unter denselben Bedingungen, unter denen Kaschirski (s. d. vorhergeh. Referat) arbeitete, ausgeführt. Auf 1 Molekül des Chloranhydrids wurden immer soviel Moleküle des Zinkmethyls genommen, dass auf eine Chlorcarbonylgruppe 2 Moleküle und ausserdem auf jedes Chloratom je ein Molekül kam. Im Reaktionsprodukt des Zinkmethyls und des Trichloracetylchlorids begann das Ausscheiden von Krystallen, und zwar in Form dünner, rhombischer Plättchen von einem Krystallisationspunkt aus, schon am 2. bis 3. Tage und schritt dann ziemlich schnell weiter. Die Zersetzung mit Wasser, — in einem Versuche die Krystalle getrennt von der nicht erstarrenden Flüssigkeit, — geschah erst nach mehreren Monaten, wobei in beiden Fällen ein tertiärer Heptylalkohol, das Pentamethyläthol erhalten wurde, welcher bei 81° schmolz und bei 80° wieder erstarrte. Die Ausbeute betrug 40 pCt. der theoretischen Menge. Die Ausscheidung von Krystallen im Reaktionsprodukt des Zinkmethyls und Dichloracetylchlorids begann, bei einer Temperatur von ungefähr 3° , auch schon am 3. Tage, hörte aber bald auf, ja die Krystalle fingen an bei Zimmertemperatur sich wieder zu lösen. Erst nach Verlauf eines Monats begann eine ununterbrochene Krystallisation. Die Zersetzung mit Wasser wurde auch hier erst nach Monaten vorgenommen. Das Hauptprodukt waren schwere, chlorhaltige Oele. An Alkohol wurde nur eine geringe Menge erhalten, derselbe erwies sich als das tertiäre Dimethylisopropylcarbinol. Im Reaktionsprodukt des Zinkmethyls und Monochloracetylchlorids erschienen erst nach Verlauf von 2 Wochen kleine nadelförmige Krystalle, deren Menge nach 6 Monaten ungefähr

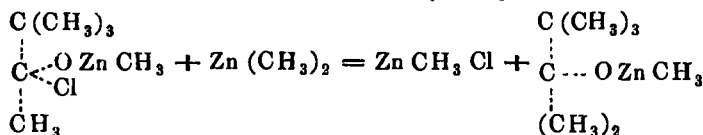
$\frac{1}{2}$ der ganzen Masse betrug. Beim Zersetzen durch Wasser sowohl der Krystalle, als auch der nicht erstarrten Flüssigkeit, wurde nur aus letzterer ein Alkohol erhalten; die Krystalle bestanden aus Zinkmonomethylchlorid. Der Alkohol war derselbe secundäre Amylalkohol den Winogradow aus dem Bromacetylchlorid erhalten hatte, nämlich das Methylisopropylcarbinol. Eine vollständige Erklärung der Bildung tertiärer Alkohole bei der Reaktion zwischen Zinkmethyl und Tri- oder Dichloracetylchlorid kann, da dieselbe in mehrere Stadien zerfällt, erst nach Erforschung der Zwischenprodukte gegeben werden, jedoch meint Verfasser, dass die complicirten Erläuterungen, die Kaschirski seinen analogen Reaktionen giebt, durch einfache, die ausserdem den bis jetzt bekannten Reaktionen zinkorganischer Verbindungen nicht widersprechen, ersetzt werden können. Das erste Stadium lässt sich z. B. durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Weiterhin findet wahrscheinlich eine Ersetzung des metaleptischen Chlors statt:



worauf auch das Chlor der Chlorcarbonylgruppe ersetzt wird:



Letztere (wahrscheinlich die krystallinische) Verbindung giebt endlich mit Wasser das Pentamethyläthol $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{COH} \cdot (\text{CH}_3)_2$.

Jawein.

Ueber Dinitrodesoxybenzoïne und deren Oxydation durch Chromsäure von P. Golubew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (I), 23). Eine vortheilhafte Darstellungsmethode der Dinitrodesoxybenzoïne besteht darin, dass 4 g geschmolzenen Desoxybenzoïns allmählich in 20 g durch Eiswasser abgekühlter, rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1.51), unter beständigem Schütteln eingetragen werden. Nach geschehener Auflösung wird die nun braune Flüssigkeit in Eiswasser ausgegossen, wobei sich am Boden des Gefässes eine harzige Masse niedersetzt, die erst durch kaltes, dann heisses Wasser gewaschen, getrocknet und in Aether aufgelöst wird. Nach

2—3 Tagen scheidet sich aus der ätherischen Lösung der grösste Theil in nadelförmigen Krystallen aus, die von der Mutterlauge entfernt und mit Aether abgewaschen werden. Das auf diese Weise in Krystallen erhaltene Nitroprodukt ist ein Gemenge von 3 isomeren Dinitrodesoxybenzoïnen $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$, welche Verfasser durch α , β und γ bezeichnet. Zur Trennung derselben wird das Nitroprodukt in heissem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich sofort kleine, gelbliche Nadeln des Isomeren γ aus, das nach 3—4 maligem Krystallisiren leicht vollkommen rein erhalten wird. Durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol unterscheiden sich auch die Isomeren α und β , doch ist ihre Trennung bedeutend schwieriger, da letzteres Isomere nur in ganz geringer Menge vorhanden ist.

α -Dinitrodesoxybenzoïn (*diese Berichte* XIII, 2403). Der Schmelzpunkt ist jedoch nicht, wie dort angegeben, $114—116^\circ$, sondern $112—114^\circ$.

β -Dinitrodesoxybenzoïn bildet etwas grössere Nadeln, als das α -Isomere und schmilzt bei $124—125^\circ$. Es löst sich in 24 Theilen siedenden und 780 Theilen kalten Alkohols (95 pCt). Die Elementaranalyse gelingt nur schwer, weil es sehr leicht explodirt.

γ -Dinitrodesoxybenzoïn bildet auch gelbliche Nadeln, die bei $154—155^\circ$ schmelzen und in 53 Theilen siedenden und 1497 Theilen kalten, 95 procentigen Alkohols löslich sind.

Alle 3 Isomeren geben mit der geringsten Menge einer alkoholischen Alkalilösung zusammengebracht eine rosaviolette Färbung. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man Basen. Wegen Mangels an Material konnte nur die Oxydation des α -Isomeren genauer untersucht werden. Dazu wurden 3 Theile Chromsäureanhydrid in siedendem Eisessig gelöst und allmählich zu einer Lösung, gleichfalls in heissem Eisessig, des α -Dinitrodesoxybenzoïns gegossen. Wenn das Sieden nachlässt, wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang erwärmt und dann die grüne Lösung mit Wasser verdünnt und das dabei niederfallende krystallinische, gelbe Pulver gewaschen und getrocknet. Dasselbe schmilzt bei 205° ; bei ungefähr 190° beginnt es schon zu sublimiren und löst sich in 119.4 Theilen siedenden und 2389.8 Theilen kalten Alkohols. Seiner Zusammensetzung nach ist es ein Dinitrobenzyl. Die vom gelben Pulver abfiltrirte Flüssigkeit enthielt die Chromsalze der Nitrobenzoë- und Nitrodracylsäure.

Jawein.

Dipropyloxalsäure von A. Rafalski (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (I), 237). Zur Darstellung der zuerst von Woronzow erhaltenen Dipropyloxalsäure (*diese Berichte* X, 1104) wurde ein Gemisch von Propyljodid und Oxalsäureäthyläther in dem von der Formel $(C_3H_7)_2COHCO.O C_2H_5$ erforderlichen Verhältnisse in einem mit granulirtem Zink gefüllten Kolben so lange auf dem Wasserbade er-

wärmt, bis der Inhalt des Kolbens zu einer wachsähnlichen Masse erstarrte, wozu mehrere Tage nöthig sind. Dann wurde durch Salzsäure angesäuertes Wasser zugesetzt und der gebildete Aether mit Wasserdämpfen abdestillirt. Das Destillat wurde mit Glaubersalz gesättigt, das ölige Produkt mit Aether ausgezogen und nach Entfernung des letzteren getrocknet und fraktionirt. Der Aethyläther der Dipropylxalsäure ist eine ziemlich dickflüssige, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Er siedet bei $208-210^{\circ}$. Durch alkoholische Aetzkalklösung wird er leicht in das Kaliumsalz der Dipropylxalsäure übergeführt, aus der dann durch Schwefelsäure die freie Säure in feinen Nadeln oder in langen, prismatischen Krystallen erhalten wird. Der Schmelzpunkt der Säure, $(C_3H_7)_2COHCOOH$, ist $80-81^{\circ}$, aber schon bei 50° sublimirt sie. Von Salzen derselben sind das Silber-, Baryum- und Zinksalz erhalten.

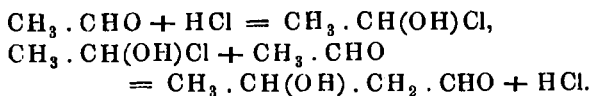
Jawein.

Ein Doppelsalz des Chlorwasserstoff-Chinins mit dem Chlorwasserstoff-Harnstoffe von A. Drigin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (I), 32). Wird salzsaures Chinin in einer äquivalenten Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.07 gelöst, filtrirt und mit einer gleichfalls äquivalenten Menge reinen Harnstoffes, welcher sich darin löst, versetzt, so erstarrt plötzlich die ganze Masse. Dieselbe wird dann so lange bis zu 50° erwärmt, bis sich Alles wieder löst und zur Nacht an einen kühlen Ort gestellt. Die nun ausgeschiedene Krystallmasse wird zerschlagen, von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Doppelsalz bildet feste, weisse, unter einander verwachsene rhombische Prismen, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + CH_4N_2O \cdot HCl + 5H_2O$ entspricht. Wird dies Doppelsalz schnell erwärmt, so schmilzt es bei $107-108^{\circ}$; bei längerem Erwärmen zersetzt es sich schon bei 80° . Es kann zur vollständigen Trennung des Chinins vom Cinchonin benutzt werden, da das Doppelsalz des letzteren mit Harnstoff nur sehr schwer krystallisirt.

Jawein.

Ueber die Darstellung des Aldols von A. Wurtz (*Compt. rend.* 92, 1438). Verfasser hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Bedingungen zur Erhöhung der Ausbeute an Aldol aus Aldehyd und Salzsäure festzustellen und hat beobachtet, dass die Dauer der Einwirkung eine sehr wesentliche Rolle hierbei spielt. Lässt man das Gemisch von Aldehyd und Salzsäure (bei Verwendung von gewöhnlichem Aldehyd verdünnt man denselben mit dem gleichen Gewicht Wasser von 0° und trägt ihn in einzelnen Portionen in das doppelte Gewicht gut gekühlter Salzsäure ein, Paraldehyd wird in 2 Theilen gut gekühlter und vorher mit 1 Theil Wasser verdünnter Salzsäure eingetragen), bei 15° 3 Tage lang stehen, verdünnt mit

Wasser, neutralisirt mit Soda, schüttelt wiederholt mit Aether aus und rectificirt die ätherische Lösung nach Verjagung des Aethers durch Destillation im Vacuum, so erhält man aus 2 kg Aldehyd 497 g bei 85—105° (10 mm Druck) siedendes Aldol. Lässt man jedoch das Gemisch 8 Tage lang stehen, so erhält man nur 320 g Aldol und 117 g Dialdan aus 2 kg Aldehyd, und nach 12tägigem Stehen giebt das Gemisch nur 75 g Aldol, welches ausserdem grosse Neigung zeigt, in Crotonaldehyd und Wasser sich zu spalten. Die Entstehung des Aldols erklärt Wurtz als in zwei durch die folgenden Gleichungen ausdrückbaren Phasen verlaufend:



Pinner.

Untersuchungen über die tertiären Monamine: Einwirkung der Hitze auf Allyltriäthylammoniumbromid von E. Reboul (*Compt. rend.* 92, 1464). Die quartären Ammoniumbromide zerfallen bei der trockenen Destillation nicht glatt in Alkylbromid und tertiäre Aminbase, sondern liefern ausserdem eine Reihe anderer Produkte. So erhält man bei der Destillation des Allyltriäthylammoniumbromids neben Bromallyl und Triäthylamin, die in der Kälte fast vollständig sich wieder zum Bromid vereinigen, Aethylen, ferner Bromäthyl und Allyltribromid, Diäthylamin und eine primäre Base, wahrscheinlich Allylamin. Bei der Destillation des Bromids mit Kaliumhydrat treten dieselben Produkte auf, nur scheint ausserdem Aethylallyläther zu entstehen.

Pinner.

Ueber Dijodbromacrylsäure und Chlorbromacrylsäure von C. F. Mabery und R. Lloyd (*Amer. chem. journ.* 1881, 124). Zu der Brompropionsäure (*diese Berichte* XI, 1675 und XII, 660) addiren sich leicht zwei Atome Jod, wenn dieselbe mit dem 5fachen Gewicht Aether und der berechneten Menge Jod einige Stunden am Rückflusskühler digerirt wird. Die so erhaltene Dijodbromacrylsäure, $\text{C}_3\text{I}_2\text{BrO}_2\text{H}$, erscheint, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in glänzenden Blättchen. Sie schmilzt bei 160° und sublimirt bei höherer Temperatur. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff; von Wasser von 20° bedarf sie 48 Theile zur Lösung. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 4, das Kaliumsalz mit 2 Molekülen Wasser; das Silber- und Calciumsalz ohne Wasser.

Die Chlorbromacrylsäure, $\text{C}_3\text{ClBrO}_2\text{H}$, scheidet sich krystallinisch aus, wenn man Brompropionsäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure vierundzwanzig Stunden stehen lässt. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet sie sich Anfangs ölig aus. Sie schmilzt bei 70° und sublimirt bei weiterem Erhitzen; sie löst sich leicht in

Alkohol, Aether etc. und in 17 Theilen Wasser von 20°. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 2, das Calciumsalz mit 4 Molekülen Wasser, das Silber- und Kaliumsalz ohne Wasser. Brom addirt sich in einer Chloroformlösung zu der Chlorbromacrylsäure unter Bildung der, nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bei 98° schmelzenden, Chlortribrompropionsäure. Die letztere soll noch näher untersucht werden.

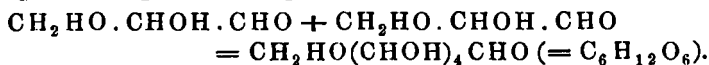
Schotten.

Ueber Isoäpfelsäure von M. Schmöger (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 38). Zur Beurtheilung der Frage nach der Identität von Böttinger's Methyltartronsäure (*diese Berichte* XIV, 148) mit der vom Verfasser (*Journ. pr. Chem.* 14, 77 und 19, 168) aus Monobromisobornsteinsäure dargestellten Isoäpfelsäure hat der letztere nochmals die Salze seiner Säure dargestellt. Eine mit Ammoniak fast neutralisirte 5procentige Lösung der Säure giebt mit Chlorcalcium weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag, wohl aber mit essigsauerm Blei und mit Chlorbaryum und zwar schon in der Kälte. Wenn diese Niederschläge überhaupt krystallinisch sind, so sind sie es in Form von Sphärokrystallen, ähnlich dem durch Fällen hergestellten oxalsauren Kalk. Das umkrystallisirte und an der Luft getrocknete Baryumsalz enthält 2 Moleküle Wasser, welche es, über Schwefelsäure stehend, oder beim Erwärmen auf 120 bis 130° leicht abgiebt. Das anfangs nicht krystallinische Silbersalz verwandelt sich beim Erwärmen unter Wasser und schon beim Stehen in feine Nadeln ohne Krystallwasser. Beim Erhitzen der Isoäpfelsäure auf 170 bis 178° zerlegt sie sich glatt in Kohlensäure und Milchsäure. — Um zwei Atome Brom in das Molecul der Isobornsteinsäure einzuführen, hat der Verfasser 5 g der letzteren mit 14 g Brom und 5—10 ccm Wasser 6 Stunden im geschlossenen Rohr erhitzt, aber nur Kohlensäure und die bei 58° schmelzende α -Dibrompropionsäure erhalten.

Schotten.

Versuche über die Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure von S. Przybytek (*Aus d. Dissertation d. Verf. und Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 53 u. 330). Zur Ausführung der Oxydation wurde 1 Th. Glycerin mit 2 Th. Wasser und 2½ Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 zusammengemischt und dann kleinere Theile (300—400 g) der Mischung in enge dünnwandige Cylinder gebracht, welche 10—14 Tage lang in Wasser bei Zimmertemperatur (18°) stehen mussten, bis die Reaktion zu Ende gegangen war, was an dem Aufhören der Entwicklung von Gasbläschen erkannt wurde. In anderen Versuchsreihen wurden die Cylinder später in Wasser von 25—35° gestellt, wobei die Gasentwicklung noch 3—4 Tage lang andauerte. Das Reaktionsprodukt, eine farblose Flüssigkeit mit deutlichem Geruch nach Blausäure wurde mit Wasser

verdünnt, mit Pottasche gesättigt und durch essigsäures Blei fraktionirt gefällt. Zuerst fielen Oxalsäure und eine geringe Menge von Trauben- und Glycerinsäure aus, weiterhin wurden Niederschläge von amorphen Bleisalzen erhalten, aus welchen Schwefelwasserstoff eine krystallinische Säure ausschied, die sich als ein Gemenge von Trauben- und Tartronsäure erwies. Die Trennung der beiden Säuren wurde auf Grundlage des schwer löslichen sauren Kalisalzes der Traubensäure ausgeführt. Ausserdem wurde noch Mesoweinsäure, aus ihrem Calciumsalze ausgeschieden, nachgewiesen. Nach Ansicht des Verfassers geschieht die Bildung der beiden isomeren Weinsäuren bei der Oxydation des Glycerins auf synthetischem Wege auf Rechnung eines Aldehyds und der Blausäure. Um dies zuzugeben braucht man nur anzunehmen, dass in einem bestimmten Stadium der Reaktion ein Theil des Glycerins sich zu $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COH}$ oder $\text{COH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ oxydirt und ein anderer unter Bildung von Blausäure zerfällt. [Die Entstehung von Blausäure aus Glycerin ist zuerst von Huppert beobachtet worden (*Chem. Centralbl.* 1863). Verfasser hat diese Beobachtung bestätigt und die Bildung von Blausäure auch bei der Oxydation des Erythrits und Mannits durch Salpetersäure bewiesen.] Diese Erklärung der Bildung von Trauben- und Mesoweinsäure ist um so wahrscheinlicher, als Synthesen bekannt sind, bei denen beide Säuren gleichzeitig entstehen, z. B. aus Glyoxal und Blausäure. Endlich gelang es noch aus den Oxydationsprodukten eine amorphe, dickflüssige, in Aether unlösliche Säure zu gewinnen, deren nur in heissem Wasser lösliche, amorphe Baryum- und Calciumsalze mit salpetersaurem Silber, essigsäurem Blei, Zink und Cadmium wieder amorphe Niederschläge gaben. Das Silbersalz enthielt 16.70 pCt. C, 2.10 pCt. H und 51.50 pCt. Ag. Die angeführten Eigenschaften unterscheiden die Säure von der Glycerin- und Carbacetoxylsäure und lassen annehmen, dass sie die Zusammensetzung der Zuckersäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ besitzt, oder vielleicht ein Gemisch der Zuckersäure mit der Mannitsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ ist. Die Bildung von Säuren mit 6 Kohlenstoffatomen im Molekül aus Glycerin kann infolge einer Condensation des, bei der Oxydation entstehenden, Aldehyds vor sich gegangen sein, ganz analog der Bildung des Aldols:



Das direkte Condensationsprodukt muss also die Zusammensetzung einer Glycose besitzen, welche dann bei weiterer Oxydation in die erhaltene Säure übergeht.

Jawein.

Ueber das Dichlorhydrin des Erythrits von S. Przybytek (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 171). Wenn durch

geschmolzenen Erythrit bei einer Temperatur von 120—130° trockner Chlorwasserstoff geleitet wird, so erhält man weisse, federförmige, in Aether lösliche Krystalle von Dichlorhydrin, welches identisch ist mit dem von De Luynes (*Ann. Chim. Phys.* (4), 2, 385) erhaltenen. Der Schmelzpunkt ist 124—125° und nicht 145°. Am ergiebigsten ist die Ausbeute beim Erwärmen von Erythrit mit einem Ueberschuss von, bei 0° gesättigter, Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 120—130°.

Jawein.

Zur Geschichte der Azoderivate des Toluols von Barsilowski (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 450). In Anbetracht seiner mit den Resultaten von Perkin (*diese Berichte* XIII, 1874) nicht übereinstimmenden Versuche (*diese Berichte* XI, 2153) wiederholte Verfasser dieselben unter strenger Einhaltung der Bedingungen von Perkin, wodurch seine früheren Ansichten, — nach welchen die bei der Oxydation des Paratoluidins entstehende krystallinische Verbindung, nach Perkin Triparatolylen triamin, jedenfalls keine Base, sondern eine beim Auflösen in Säuren sich zersetzende Azoverbindung ist, — nur bestätigt wurden. Die andere krystallinische Base von Perkin, das Tolyltriparatolylen triamin, konnte Verfasser auch bei den neuen Versuchen unter den Oxydationsprodukten nicht auffinden. Was endlich das Paraazotoluol anbetrifft, so hat Perkin die darauf bezügliche Arbeit von Petriew (*diese Berichte* VI, 556) übersehen.

Jawein.

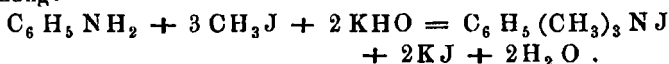
Ueberführung des Krotonylens in Hexamethylbenzol von Almedingen (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 392). Wenn Krotonylen mit Schwefelsäure (3 Th. Säure auf 1 Th. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt wird, so scheidet sich das Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ als eine weisse, krystallinische Masse aus, die bei 163° schmilzt. Im flüssigen Reaktionsprodukte ist Methyläthylketon aufgefunden worden. Das benutzte Krotonylen war schon früher von Lermontowa bereitet worden, welche aus Pseudobutylbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, durch Behandeln mit alkoholischem Alkali, erst Pseudokrotylbromid C_4H_7Br und dann beim Erwärmen des letzteren mit Natriumalkoholat Crotonylen C_4H_6 erhielt.

Jawein.

Ueber einen Cyansäureäther des Borneols von A. Haller (*Compt. rend.* 92, 1511). Bei der Darstellung des Cyancamphers durch Leiten von Cyangas auf das Einwirkungsprodukt von Natrium auf Campher (vergl. *diese Berichte* XII, 374) entsteht als Nebenprodukt Cyansäureborneoläther $C_{11}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{18}O + HCNO$. Der nach dem Waschen des Reaktionsprodukts mit Wasser und mit Natronlauge bleibende Rückstand wird durch Erhitzen vom Toluol und dem grössten Theil des Camphers befreit und nach dem Erkalten mit

kochendem Wasser ausgezogen. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich der Aether in seidenglänzenden Nadeln aus. Denselben Aether erhält man durch Einwirkung von Cyangas auf Borneolnatrium. Er bildet aus Weingeist umkrystallisirt weisse, harte, monosymmetrische Krystalle mit hemiëdrischen Flächen (wobei die eine hemiëdrische Fläche fast stets auf der linken, äusserst selten auf der rechten Seite des Krystalls auftritt), ist gar nicht in kaltem, etwas in kochendem Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform löslich, schmilzt bei ca. 115° und beginnt schon bei Wasserbadtemperatur zu sublimiren. Seine weingeistige Lösung ist rechtsdrehend. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat zersetzt er sich in Camphol, Kohlensäure und Ammoniak, mit der berechneten Menge weingeistiger Kalilauge erhitzt liefert er cyansaures Kali, bei 200—210° spaltet er sich in Borneol und Cyansäure. — (Sollte diese Verbindung $C_{11}H_{19}NO_2$ nicht Borneolurethan $C_{10}H_{17}O.CO.NH_2$ sein?) Pinuer.

Ueber die Darstellung des Trimethylphenylammoniumjodids von A. Pawlinow (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 448). Dasselbe bildet sich bei Benutzung einer wässrigen Lösung von Aetzkali, welche auf Jodmethyl gegossen wird, worauf dann als oberste Schicht noch Anilin zugefügt wird, als einziges Produkt. Die Reaktion beginnt schon beim Zusammenschütteln der drei Schichten und verläuft leicht und schnell entsprechend der Gleichung:



Das Jodür befindet sich im Niederschlage; die Ausbeute desselben erreicht 94 pCt. Um beim Ueberführen des Jodürs in das Hydrat des Trimethylphenylammoniums das theure Silberoxyd zu umgehen, machte Verfasser Versuche mit frischgefälltem Bleisulfat, wobei, in der That, eine doppelte Zersetzung vor sich geht und das Sulfat durch entstehendes Bleijodid gelb wird. Uebrigens gehen nur 45—60 pCt. des Jodürs in das schwefelsaure Salz des Trimethylphenylammoniums über, aus welchem das freie $C_6H_5(CH_3)_3NH O$ leicht durch Baryumhydroxyd ausgeschieden wird, Bedeutend grösser ist die Ausbeute, wenn, an Stelle des Bleisulfats, Bleioxyd genommen und die Schwefelsäure allmählich zugegossen wird, doch ist es hierbei höchst schwierig den Moment abzugreifen, wenn schon genügend Säure zugefügt ist. Jawein.

Die chemische Natur der Runkelrübengallerte von A. Bunge (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 128). Die zur Untersuchung benutzte Runkelrübengallerte war dem Aussehen nach vollkommen identisch mit der von Scheibler beschriebenen (*Ztschr. f. Rübenzuck.-Ind.* 1874, 309). Nach dem Auswaschen, erst mit Wasser

und dann mit Alkohol, bildete sie fast weisse Körnchen, die zu Pulver gerieben, bei 120—140° getrocknet und dann analysirt wurden. Die erhaltenen Zahlen entsprachen der Formel $C_6H_{10}O_5$. In Wasser schwillt das weisse Pulver nur auf, ohne sich dabei zu lösen. Löslich ist es in Alkalien, aus denen es durch Säuren in weissen Flocken wieder gefällt wird. Bei längerem Kochen mit einer wässerigen Lösung von Aetzkali geht die Gallerte in das Dextran von Scheibler über, dessen elementare Zusammensetzung gleichfalls der Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht. Auch bei der Behandlung mit Mineralsäuren erhält man Dextran. Wird aber dieselbe unter Erwärmen länger fortgesetzt, so entsteht eine zuckerähnliche Substanz, welche die Eigenschaften der Dextrose besitzt. Verfasser zieht aus seiner Untersuchung den Schluss, dass die Runkelrübgallerte zu der Gruppe der Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$ gehört und nimmt an, dass sie sich aus dem Zucker bildet, da nach den Untersuchungen von Feltz (*Sucrerie indigène* XI, 207) die Bildung der Gallerte von einer entsprechenden Verminderung der Menge des Zuckers begleitet ist.

Jawein.

392. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Charles Rodolphe Engel in Paris. Verfahren zur Herstellung von Kaliumcarbonat. (D. P. 15218 vom 29. Januar 1881.) In einen Bottich mit einem luftdicht schliessenden Deckel und Schaufelrührwerk bringt man kohlensaures Magnesium und eine wässrige Lösung eines Kalisalzes, Sulfate, Chloride, Carnallit u. s. w. und leitet unter Umrühren Kohlensäure ein, entweder unter atmosphärischem oder unter einem höheren Drucke, bis keine Kohlensäure mehr absorbiert wird. Es bilden sich kleine Krystalle von Kaliummagnesiumcarbonat. Aus der abgezogenen Flüssigkeit setzt sich noch mehr davon ab. Das kohlen saure Doppelsalz wird durch Erwärmen mit oder ohne Wasser in kohlen saure Magnesia und einfach oder doppelt kohlen saures Kali zersetzt. Das Magnesiumcarbonat dient von neuem zu dem Verfahren. Hat man Chlormagnesium, so wird dieses in Salzsäure und Magnesia zersetzt, welche wiederum gebraucht wird.

L. Wuestenhagen in Hecklingen. Verfahren und Apparate zur Verdampfung der Mutterlaugen in der Kalifabrikation. (D. P. 14015 vom 1. Mai 1881.) Die Laugen werden erst in Pfannen vorgewärmt, kommen dann in Dampfkessel und werden schliesslich in Vacuumapparaten bis zur Krystallisation eingedampft. Die aus den