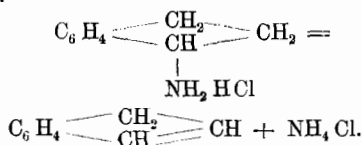


Sitzungsberichte.

Sitzung der Chemical Society vom 1. März 1900. Vorsitzender Prof. Thorpe. — H. A. D. Jowett liest über Pilocarpin und die Alkaloide der Jaborandiblätter. Der Vortragende konnte die Resultate der Arbeiten von Hardy und Calmels nicht bestätigen, dagegen konnte er sich Aufklärung verschaffen über die sich widersprechenden Ansichten von Petit und Polonowsky und Merck. Er charakterisirt das Pilocarpin, Isopilocarpin (Pilocarpidin von Petit und Polonowsky), Pilocarpidin und Jaborin. Das Jaborin des Handels ist eine Mischung von Isopilocarpin, Pilocarpidin und einer Spur Pilocarpin. — F. St. Kipping liest über isomere, theilweise racemische Salze mit 5-werthigem N; über Hydrindaminbromcamphorsulfonat, -chlorcamphorsulfonat und cis- π -camphonat. — Derselbe und H. Hall tragen vor über eine neue Synthese von Inden: α -Hydrindaminhydrochlorid bildet bei der Destillation beinahe quantitativ Inden und NH_4Cl bleibt zurück:



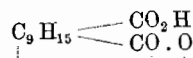
Es ist dies die bequemste Methode zur Darstellung dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffs. Trimethylhydrindaminjodid $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ unterliegt einer ähnlichen Spaltung unter Bildung von Trimethylaminjodwasserstoff. Das erhaltene Inden ist in beiden Fällen identisch mit dem Kohlenwasserstoff aus Theer von Krämer und Spilker und mit dem aus Hydrindencarboxylsäure durch Destillation von Perkin und Révay erhaltenen.

E. Divers und T. Haya lesen über Kalium-nitrithydroximidosulfat und die Nichtexistenz von Dihydroxylaminderivaten. KNO_2 bildet krystallinische Verbindungen mit dem normalen, dem $\frac{2}{3}$ normalen und dem $\frac{5}{6}$ normalen Hydroximidosulfat; die bezüglichen Formeln sind:
 $\text{KNO}_2 \cdot 2\text{K}_2\text{NS}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{KNO}_2 \cdot \text{K}_2\text{HNS}_2\text{O}_7$;
 $7\text{KNO}_2 \cdot 2\text{K}_5\text{H}(\text{NS}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
 $3\text{KNO}_2 \cdot \text{K}_5\text{H}(\text{NS}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 $7\text{KNO}_2 \cdot 3\text{K}_5\text{H}(\text{NS}_2\text{O}_7)_2$.

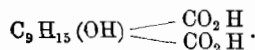
Die Entdeckung dieser Salze gestattet es, die Existenz von Dihydroxylaminverbindungen, von welchen zwei von Raschig dargestellt wurden, zu widerlegen. — Dieselben Autoren lesen über Identificirung und Constitution von Fremy's sulfazotirten K-Salzen. Es gelang den Vortragenden, Fremy's i. J. 1845 ausgeführte Arbeiten zu wiederholen und die Fremy'schen Salze mit den in der vorangegangenen Arbeit dargestellten Salzen zu identificiren.

A. Lapworth und E. M. Chapman tragen vor über einige Säuren aus α -Dibromcamphor. Camphonsäure ist der Name, welchen die Vortragenden für die Säure vorschlagen, welche durch Hydrolyse von α -Monobromcampholid entsteht ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Schmp. 194°); dieselbe hat alle Eigenschaften der Ketonensäuren; das betreffende Oxim, Semicarbazon, Phenylhydrazon und p-Brom-

phenylhydrazon wurden dargestellt. Dibromcamphonsäure entsteht aus Brom und einer Camphonsäurelösung in Chloroform (Schmp. 144°). Mono- und Tribromcamphonlacton wurden dargestellt. Camphonsäure verbindet sich mit HCN ; aus der Verbindung wurden durch Behandlung mit HCl zwei neue Säuren enthalten:



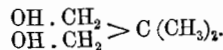
und



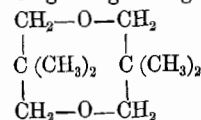
W. N. Hartley und J. J. Dobbie: Spectrographische Studien im Tautomerismus und die Absorptioncurven der Äthylester der Dibenzoylbernsteinsäure. Knorr (Ann. 1896, 273, 70) beschrieb 3 verschiedene Äthylester dieser Säure. Zwei davon zeigen dieselben chemischen Reactionen, während sie in den physikalischen Merkmalen sich scharf unterscheiden; Knorr hält dieselben für stereoisomere Ketoformen. Der dritte Ester unterscheidet sich sowohl chemisch als physikalisch von den beiden vorhergehenden und wird von Knorr als der „enol“-ester beschrieben. Alle Schlussfolgerungen, welche Knorr auf Grund chemischer Reactionen gezogen hat, sind durch die spectrographische Untersuchung bestätigt worden. — Dieselben Forscher lesen weiter über die Curven der Molecularvibrationen von Benzantialdoxim und Benzsynaldoxim. — Die folgenden Vorträge wurden als gelesen betrachtet: J. Walker und W. Cormack: Campholytsäure und Isolaunonsäure; J. Walker und J. K. Wood: Configuration der Camphorsäuren; J. Walker: Constitution der Camphorsäure; J. O'Sullivan: Invertase in Gramineen; F. S. Kipping und H. Peters: Jodoniumverbindungen vom Typus $\text{JR}_1\text{R}_{II}\text{R}_{III}$ und die Configuration des Jodatoms; F. S. Kipping: Zersetzung der Semicarbazone. A. F.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse vom 8. März 1900.

Hans Meyer übersendet eine im Laboratorium der Prager Universität ausgeführte Arbeit über Tetrabromphenolphthalein. — Prof. Lieben legt eine in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung von Fischer und Winter vor: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol, welches durch alkoholisches Kali aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd entsteht. Dieses Glycol hat die Formel



Durch die Wasserentziehung mittels Schwefelsäure entsteht aus 2 Mol. des Glykols ein Oxyd, indem sich ein achtgliedriger Ring von der Structur



bildet, der, entsprechend seinem cyklischen Charakter, ziemlich beständig ist. Bei der Oxydation liefert er Dimethylmalonsäure. Ausser diesem Körper entsteht aus dem Glykol noch ein Product von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ und dem Siedepunkt 92° , das trotz des scharfen Siedepunktes kein einheitlicher Körper war, sondern ein Gemisch

von Isovaleraldehyd und Methylisopropylketon darstellte; beide Körper konnten durch ihre verschiedene Reactionsfähigkeit gegenüber Bisulfit getrennt und durch die bei ihrer Oxydation auftretenden Producte, Isovaleriansäure resp. Essigsäure, identificirt werden. F. K.

Referate.

Analytische Chemie.

Fr. R. Dudderidge. Zur Bestimmung des Jods in Jodiden. (Pharm. Journ. 40, 152.)

Verf. bespricht die verschiedenen Mängel, die der in den Pharmakopöen üblichen Methode durch Titration mit Silberlösung anhaften, deren erheblicher darin liegt, dass auch Chloride und Bromide mitbestimmt werden. Verf. empfiehlt die von Cook angegebene Methode, nach welcher aus dem Jodid durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure das Jod freigemacht wird. Durch wiederholtes Behandeln mit Chloroform im Scheidetrichter wird das Jod vollständig ausgeschüttelt; die Chloroformlösung wird alsdann durch Waschen mit Wasser von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd befreit und das Jod mit Thiosulfat und Stärke als Indicator titirt. Die so erhaltenen Resultate für den Jodgehalt der Jodide sollen sehr genau sein. D.

Dobbin. Ueber den Nachweis von Sulfaten bei Gegenwart von Thiosulfat. (Pharm. Journ. 40, 182.)

Bei der Schwefelsäurebestimmung durch Fällen mit Baryumsalz können bekanntlich sichere Resultate bei Gegenwart gewisser Salze, besonders von Nitraten, nicht erhalten werden; deshalb säuert man mit HCl und nicht mit HNO_3 an und fällt mit Baryumchlorid statt mit Nitrats. Auch Thiosulfat wirkt nach Dobbin störend ein, wenn es in überwiegender Menge neben Sulfat vorhanden ist, indem es die vollständige Fällung des Baryumsulfats verhindert. Giebt man z. B. zu 100 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung 4 ccm einer etwa 3-proc. Natriumsulfatlösung und 1 ccm einer etwa 1-proc. Baryumchloridlösung, so entsteht kein Niederschlag, höchstens nach sehr langem Stehen eine nur theilweise Fällung. Dass die Löslichkeit des Baryumsulfats in verdünnter Salpetersäure durch Thiosulfat erhöht wird, behauptet Dobbin auf Grund weiterer Versuche, bei welchen Mischungen von Sulfatlösung mit Baryumchlorid und Salpetersäure theils mit, theils ohne Thiosulfat bereitet wurden. Der Niederschlag in der Thiosulfat enthaltenden Mischung löste sich langsam, aber vollständig auf, während bei dem anderen mit Salpetersäure, jedoch ohne Thiosulfat behandelten Niederschlag keine beträchtliche Abnahme ersichtlich war.

Der Nachweis geringer Mengen Sulfat neben viel Thiosulfat ist aber trotz des besprochenen Verhaltens nicht schwierig zu führen; man verwandelt entweder (nach Salzer) mit überschüssigem Jodjodkalium das Thiosulfat in Tetrathionat, oder verfährt noch besser (nach Grossmann) so, dass

man die Lösung von Sulfat und Thiosulfat in einer Kohlensäureatmosphäre mit überschüssiger Salzsäure auf $\frac{1}{4}$ Vol. eindampft, wobei die gesammte SO_2 mit den Dämpfen fortgeht. In der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit wird dann mit $BaCl_2$ auf Sulfat geprüft. D.

A. Lidow. Ueber die Bestimmung des Schwefels in der Naphta. (Journ. russ. physik. chem. Ges. zu St. Petersburg 31, 567.)

Seitdem die Naphta und die Naphtarückstände als Heizmaterial grosse Bedeutung erlangt haben, ist auch die Bestimmung des Schwefelgehalts in diesen Producten unter Umständen von grosser Wichtigkeit. Naphta von Baku enthält unbedeutende Mengen S (0,065 — 0,090 Proc.), dagegen die Naphta der anderen kaukasischen Produktionsorte bedeutend mehr. Der Schwefel ist in dem Öl in Form von flüchtigen thiophenartigen Verbindungen und auch als Thioäther enthalten. Oft ist der unangenehme Geruch der Naphta durch den Gehalt an S-Verbindungen bedingt. Angesichts dessen, dass die verschiedenen für die Bestimmung des S in Naphta angegebenen Methoden recht umständlich und oft für ein Fabriklaboratorium nicht ausführbar sind, wurde der Versuch gemacht, die Methode anzuwenden, die zur Bestimmung des S in den Steinkohlen gebräuchlich ist. — Es wurde ca. 1 g Naphta in chem. reinem Schwefeläther gelöst und in einem Mörser mit 30 g eines Gemisches von Salpeter (17 Th.) und Soda (13 Th.) gemischt. Nach Verdunstung des Äthers wurde das Gemisch in kleinen Portionen in eine grössere Platinschale (250 — 300 ccm), die fast zur Rothglut erhitzt war, eingetragen. Schliesslich wurde wie üblich die Bestimmung mit Baryum ausgeführt.

Eine Probe Naphta ergab:

| | Proc. S |
|--|---------|
| Nach der Methode von Engler | 0,34 |
| Nach der Methode von Carius | 0,37 |
| Als Mittel aus 3 Bestimmungen der obigen Methode | 0,44 |

R.

F. Fessel. Ueber jodometrische Säuremessung. (Z. anorgan. Chem. 33, 67.)

Verf. hat die nach der Gleichung:

$KJO_3 + 5 KJ + 6 HCl = 6 KCl + 6 J + 3 H_2O$ verlaufende Reaction zur Säurebestimmung benutzt, indem er das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat unter Anwendung von Stärkekleister titirt. Die Reaction, die übrigens nur für starke Säuren brauchbar ist, soll gut verlaufen, wenn man das in kohlensäurefreiem Wasser gelöste Gemisch von Kaliumjodat und Kaliumjodid in die zu messende Säure einfliessen lässt. Eine Nachbläuung