

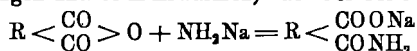
funden. Die latente Wärme bei Verdampfen bei 20° unter 760 mm Druck wurde zu 196,8 und die wahre Wärmecapazität zu 109,8 cal. bestimmt.

J. Salkind berichtet in A. Porai-Koschitz's Namen über das 2-4 Pentadiol. Dieses Glykol wurde durch Reduction von Hydracetylaceton, das nach Claisen durch Condensation von Acetaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von Cyankali entsteht, mit 3 Proc. Natriumamalgam bei fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure als eine zähe Flüssigkeit (Sdp. 197°) in guter Ausbeute erhalten. Der von Combes als Glykol beschriebene, bei Reduction von Acetylaceton erhaltene Körper scheint Hydracetylaceton zu sein.

J. Salkind hat die eben erwähnte Reaction von Claisen weiter studirt; auch andere Ketone condensiren sich ziemlich glatt mit Acetaldehyd in Gegenwart von Cyankalium. Mit Äthylmethylketon verläuft die Reaction bei -10° unter Bildung eines Ketoalkoholes (Sdp. 186—188°; $d_4^{20} = 0,9779$), der bei Reduction mit Natriumamalgam ein Glykol (Sdp. 211—212°; $d_4^{20} = 0,97618$) liefert. Methylisopropylketon reagirt erst bei 2—5°; der Ketoalkohol siedet bei 79—80° unter 10 mm und liefert ein Glykol vom Sdp. 114—117° (13 mm Druck). Die Untersuchung wird fortgesetzt.

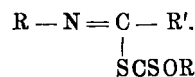
In W. Markownikoff's Namen wird über die Isomerie der Heptanaphtylene und über die Zusammensetzung und den chemischen Charakter von Naphta aus Grosny berichtet. — N. Zelinsky hat aus Magnesiummethyl-1-cyclopentyljodid-3 und Kohlensäure die Methyl-1-cyclopentylcarbonsäure-3 (Sdp. 115—116° unter 15 mm) synthetisirt. Pinenjodhydrat reagirt mit Magnesium unter Bildung einer krystallinischen Verbindung, die nur schwer mit Kohlensäure reagirt, wobei man nach Zersetzen mit Wasser in kleiner Menge eine krystallinische Säure und in grösserer Kohlenwasserstoffe bekommt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Von einer nach J. Kannonikoff hinterlassenen Arbeit über die wahre Dichte der organischen Verbindungen macht W. Tistchenko Mittheilung. — Von A. Charitschkoff ist eine Arbeit über die Classification der verschiedenen Arten von Naphta eingesandt. — N. Kischner hat das Amin aus der Trimethylencarbonsäure, die in ihr Amid verwandelt war, das nachher nach der Methode von Hofmann verarbeitet wurde, als eine Flüssigkeit vom Sdp. 49,5—50° dargestellt; mit salpetriger Säure liefert es Allylalkohol. — In D. Alexejeff's Namen wird über die Wirkung von Natriumamid auf Chloranhydride organischer Säuren berichtet. Die Reaction verläuft in Benzol- oder Xylollösung sehr heftig unter Bildung von Amiden der Säuren. Mit Anhydriden reagirt Natriumamid (nur in concentrirten Lösungen und beim Erwärmen) nach der Gleichung:



(so mit Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid); mit Chlorkohlensäureestern (Äthyl- und Isoamyl-) reagirt es sehr energisch unter Bildung von Urethanen. Isoamyljodid liefert im Bombenrohr bis 150° mit Natriumamid erhitzt alle 3 Amine. —

A. Gurewitsch hat tertiäres Butylchlorid mit Resorcin in Gegenwart von Eisenchlorid condensirt; in einer Kohlensäureatmosphäre wurde Dibutylresorcin (Schmp. 119,5°) erhalten, im Sauerstoff ein Körper vom Schmp. 121°, den der Verf. für eine mit der ersten nicht identische Verbindung hält. — Der Verf. schlägt weiter eine Theorie der Wirkung von Eisenchlorid bei organischen Synthesen vor. — A. Tschitschibabin hat bei der Reaction von Halogenderivaten auf Pyridin nicht nur, wie Ladenburg und andere Forscher, α - und γ -, sondern auch β -Pyridinderivate aufgefunden; es wurde nämlich β -Benzylpyridin (Schmp. 71—73°; das Chloroplatinat schmilzt bei 224 bis 225°, das Pikrat bei 153—156°) isolirt. — Von A. Tschugaeff ist eine Mittheilung über die optische Activität der organischen Verbindungen eingelaufen. — Derselbe Forscher hat die Xanthogenamide der Terpenreihe studirt. Es wurden die Amide aus l-Menthol, Fenchylalkohol, l- und d-Borneol und Dihydrocarveol dargestellt und deren Eigenschaften und Reactionen der Untersuchung unterworfen. Die Amide zersetzen sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen (ohne Isomerisation) fast ebenso leicht, wie die Ester; sie krystallisiren sehr gut und können deswegen zur Trennung von isomeren Alkoholen dienen. Beim Einwirken von aromatischen Imidchloriden der Formel $R-N=CCl-R'$ auf Xanthogensalze erhielt der Verf. eine Reihe von roth (in verschiedenen Tönen) gefärbten Verbindungen

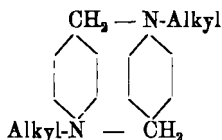


Als Chromophorgruppe erscheint hier nach Verf. $N=C-SCS$. — Derselbe Forscher schlägt eine neue Farbenreaction vor für einfache und substituirte Thiocarbanilide, die NH - oder NH_2 neben dem Thiocarbonyl CS enthalten, wie auch für Thioamide; die genannten Körper geben mit Benzophenondichlorid beim Erwärmen im Reagenrohr eine tief blaue Färbung, wahrscheinlich auf Grund der Bildung von Thiobenzophenon (C_6H_5)₂CS. Sk.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe. Vom 5. Juni 1902.

Herr F. Kaufler übersendet eine Arbeit: Über die Verschiebung des osmotischen Gleichgewichtes durch Oberflächenkräfte. Verfasser leitet die Formeln für das osmotische Gleichgewicht und für die Vertheilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln für den Fall ab, dass die Phasen mit gekrümmten Flächen aneinander grenzen. Aus den erhaltenen Resultaten ergab sich, dass die Konzentrationsvergrößerung, welche durch die Oberflächenspannung innerhalb der convexen Flächen eintritt, bei Körpern von den Dimensionen der Textilfasern hinlänglich gross ist, um die Anwendung des Vertheilungssatzes auf den Färbeprocess irrig erscheinen zu lassen. — Ferner übersendeten J. Billitzer und A. Coehn eine Arbeit: Elektrochemische Studien am Acetylen. II. Mittheilung: Anodische Depolarisation.

Prof. P. Friedländer überreicht eine Arbeit: Über Condensationen von Amidobenzylalkoholen. Verfasser studierte die Condensationsfähigkeit aromatischer Alkohole näher und fand, dass die p- und o-substituirten Benzylalkohole bedeutend reactionsfähiger sind als die entsprechenden Aldehyde und sich insbesondere mit Phenolen sehr leicht unter Wasserabspaltung zu Diphenylmethanderivaten vereinigen. Diese Reaction wurde am o- und p-Amidobenzylalkohol, sowie an den Monoalkyl-p-amidobenzylalkoholen ausgeführt. Letztere, die durch Einwirkung von Formaldehyd auf Monoalkylanilin entstehen, konnten nicht als solche, sondern nur in Form ihrer dialkylierten Anhydroderivate von der vermuthlichen Formel

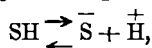


erhalten werden, was aber bei der Condensation mit Phenolen ohne Einfluss ist. Als condensirendes Mittel wurde etwas verdünnte Mineralsäure in verdünnter wässriger Lösung der Körper verwendet. Besonders glatt verlaufen die Condensationen mit Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol, α - und β -Naphthol, Dioxynaphtalin. Es resultiren Substanzen, die gleichzeitig Hydroxyl- und Amidogruppen enthalten und daher schwach saure sowie schwach basische Eigenschaften zeigen.

Prof. P. Friedländer überreicht weiter eine von ihm und P. Cohn verfasste Arbeit: Über Dinitrobenzaldehyd. Der schon früher von den Verfassern beschriebene 2-4-Dinitrobenzaldehyd lässt sich bei vorsichtiger Einwirkung von Ätzbaryt mit Aceton zu Dinitrophenylmilchsäureketon condensiren, das durch wasserentziehende Mittel in Dinitrozimmtsäureketon übergeht. Alkalien und Ammoniak liefern beim Erwärmen Dinitroindigo, amorphe grünblaue Flocken, die nicht sublimationsfähig sind und sich nur in concentrirter Schwefelsäure, sonst in keinem anderen Lösungsmittel lösen. Durch ranchende Schwefelsäure wird Dinitroindigo entfärbt und zersetzt. Er ist isomer mit dem von A. Baeyer aus Nitrosatinchlorid dargestellten Dinitroindigo. Th. Z.

Sitzung der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien. Vom 10. Juni 1902.

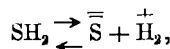
Vortrag des Herrn Prof. R. Wegscheider: Über die elektrische Leitfähigkeit zweibasischer Säuren. Bekanntlich zerfallen die einbasischen Säuren in wässriger Lösung nach der Gleichung:



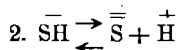
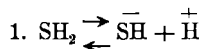
eine Reaction, die nach beiden Richtungen verläuft und daher zu einem Gleichgewichtszustand führt. Es muss also, wenn wir mit α den Bruchtheil der in Ionen dissociirten Moleküle, mit v das Volum bezeichnen, in dem ein Gram molekül des Stoffes gelöst ist, nach dem Massenwirkungsgesetz

das Verhältniss $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k$, d. h. constant sein.

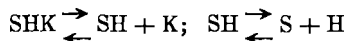
Die zweibasischen Säuren aber dissociiren nicht in analoger Weise nach dem Schema:



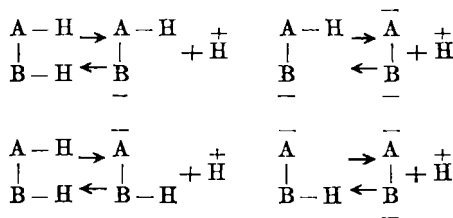
sondern sie zerfallen zuerst in die einwerthigen Ionen SH und H und sodann SH — bei schwachen Säuren, zu denen die organischen sämmtlich zu zählen sind, erst bei sehr starker Verdünnung — in die Ionen S und H. Die Reaction vollzieht sich also in 2 Stufen:



Der Vortragende erläutert dies an dem Beispiel der 3-Nitrophthalsäure. Bei den Verdünnungen $v = 16, 64, 257$ sind die Werthe der Constanten $k = 1,28, 1,35, 1,31$, ihr Werth wächst erst, wenn $v = 514, 1039$ wird, dann steigt der Werth von k auf 1,56 resp. 1,71. Denn bei kleinerer Verdünnung kommt die zweite Dissociationsstufe nicht in Betracht, weil zu wenig SH-Ionen völlig dissociiren, daher geben die ersten, constanten Werthe die wahre Grösse der Constanten der ersten Dissociationsstufe an; erst bei grosser Verdünnung macht sich auch der Einfluss der zweiten Dissociationsstufe geltend. Es handelt sich nun darum, ihre Constante zu bestimmen. Bisher war die Methode üblich, die sauren Salze zweibasischer Säuren, die nach der Gleichung:



zerfallen, weitgehend zu dissociiren und die Concentration der Wasserstoffionen mittels katalytischer Reactionen, wie Zuckerinversion u. s. w. zu messen. Der Vortragende zeigt in längerer Rechnung, wie sich diese Constante direct aus der Leitfähigkeit berechnen lässt, und zwar bestimmt er sie zuerst für symmetrische, als auch unsymmetrische zweibasische Säuren, bei denen die Rechnung complicirter ist, da eine solche Säure zwei erste und zwei zweite Dissociationsstufen bildet:



Der Vortragende erörtert weiter den Einfluss der Constitution auf diese Constante, wo im Allgemeinen die gleichen Factoren wie bei der ersten Dissociationsstufe in Betracht kommen und nur der Factor für dissociirtes Carboxyl COO^- hinzuzuzählen ist, und weist die Unrichtigkeit mehrerer, diesbezüglich von Smith aufgestellter Regeln nach.

Th. Z.