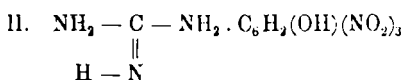
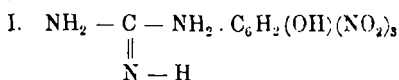


Sitzungsberichte.

Sitzungen der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien.

Sitzung vom 2. April 1903. Das wirkliche Mitglied Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit des Privatdozenten Dr. Alfred Kirpal: Bestimmung der Struktur der Apophyllensäure. — Hofrat Prof. Dr. J. Maria Eder übersendet folgende zwei Arbeiten: I. Das Flammen- und Funkenspektrum des Magnesiums. II. Photometrische Untersuchung der chemischen Helligkeit von brennendem Magnesium, Aluminium und Phosphor. — Dr. V. v. Cordier übersendet eine vorläufige Mitteilung: Über eine wahrscheinliche Stereoisomerie beim Guanidin. (Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.) Emich berichtet in den „Wiener Monatsheften für Chemie“ XII (1891) S. 23 u. f., daß zwei verschiedene Krystallformen beim pikrinsauren Guanidin vorkommen. Der Verf. hat sich nun die Aufgabe gestellt, die Verschiedenheit dieser Pikrate einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Er nimmt an, daß die a. a. O. beschriebenen Platten des pikrinsauren Guanidins die gewöhnlich auftretende stabile, die nur nebeher erwähnten Nadeln die labile Form dieser Verbindung repräsentieren. Die Nadeln sind in Wasser bedeutend löslicher als die Tafeln. Wenn man aus diesen beiden Pikraten die Carbonate oder Guanidinsalze anderer Mineralsäuren darstellt und hierauf wiederum aus diesen Salzen die Pikrate bereitet, so erhält man in der Regel Pikrate der ursprünglich angewandten Krystallform. Indes gelang es auch, unter Einhaltung bestimmter, bisher noch nicht genau ermittelter Versuchsbedingungen aus den Nadeln die Platten zu gewinnen; eine Umwandlung der Platten in die Nadeln konnte nie festgestellt werden. Auch bei fraktioniertem Umkrystallisieren der beiden Krystallformen unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konnte ein Übergang der einen Form in die andere nicht beobachtet werden. Aus synthetisch wie auch durch Spaltung komplizierter Verbindungen dargestelltem Guanidin wurden immer die Platten erhalten; die Darstellung der Nadeln hingegen gelang nur auf dem von Emich angegebenen Wege der Spaltung des Methybiguanids. Der Verf. spricht die Vermutung aus, daß nicht zwei dimorphe, sondern daß zwei stereoisomere Salze hier vorliegen. Es würde eine Cis-Trans-Isomerie ähnlich der bei den Aldoximen, wie sie durch die folgenden Formelbilder zum Ausdruck kommt



die Verschiedenheit der beiden Pikrate erklären können.

Sitzung vom 7. Mai 1903. Dr. Richard Fanto übersendet eine im Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. Hochschule für Bodenkultur ausgeführte Arbeit: Über Silberjodidnitrat und Silberjodid. Der Verf. berichtet, daß es ihm gelang, die bei Einwirkung flüchtiger Alkyljodide auf überschüssige alkoholische Silbernitratlösung sich bildende Doppelverbindung zu untersuchen und ihre Zusammensetzung als $\text{AgJ} \cdot 2 \text{AgNO}_3$ zu ermitteln. Er weist ferner nach, daß in der Kälte gefälltes Jodsilber beim Erwärmen auf 100°C . eine bleibende Dichteänderung erfährt. — Prof. Rudolf Andreasch übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Dr. Arthur Zipser im Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Graz ausgeführte Arbeit: Über substituierte Rhodaninsäure und ihre Aldehydkondensationsprodukte. Bei der Einwirkung von Phenyl- oder Allylsenöl auf Thio glykolsäure in wässrig alkoholischer Lösung bei Siedehitze entsteht unter Wasseraustritt die entsprechende substituierte Rhodaninsäure. Die Verf. fanden, daß diese Rhodaninsäuren mit aromatischen Aldehyden sehr leicht gelbe oder orange gefärbte Kondensationsprodukte liefern. Es werden die mit Benz-, Salicyl-, Anis-, o-Nitrobenz- und Zimmtaldehyd wie mit Piperonal entstehenden Kondensationsprodukte beschrieben. — Dr. J. Klimont in Wien übersendet eine Abhandlung: Über die Zusammensetzung von *Oleum stillingiae*. — Prof. Max Gröger in Wien übersendet eine Abhandlung: Über Kupferchromat. — Prof. Dr. Rudolf Wegscheider überreicht vier im ersten chemischen Laboratorium der Wiener Universität ausgeführte Arbeiten: 1. Über Diazometbau von R. Wegscheider und Heinrich Gehringer (vorläufige Mitteilung). Es gelingt, mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan viel mehr Benzoesäure in ihren Methylester zu verwandeln, als mit Rücksicht auf ihren von v. Pechmann durch Titration mit Jod ermittelten Gehalt sich ergibt. Die Verf. sind mit Versuchen zur Aufklärung dieser Erscheinung beschäftigt.

2. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. X. Abhandlung: Über Phenylbernsteinsäure und ihre Veresterung, von R. Wegscheider und Josef Hecht. Die Verf. berichten zunächst, daß das Anhydrid der Phenylbernsteinsäure in zwei Formen mit den Schmelzpunkten 53° und 150° auftritt. Dann werden einige neue Derivate der Phenylbernsteinsäure beschrieben und zwar: Das Imid (Schmelzpunkt 90°), das saure Kaliumsalz, der neutrale Methylester (Schmelzpunkt 57°) und die beiden isomeren Methylestersäuren. Die Krystalgestalt des Anhydrids (F. P. 53°) und die des neutralen Methylesters wurde von V. v. Lang gemessen. Die a-Methylestersäure (F. P. 102°) wurde durch partielle Verseifung des Neutral-esters gewonnen, die b-Methylestersäure (F. P. 92°) durch Einwirkung von Methylalkohol auf die freie Säure sowie aus dem Anhydrid mit

Natriummethylat oder Methylalkohol. Aus der letzteren Reaktion scheint hervorzugehen, daß die Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride nicht nur von der Stärke der Carboxyle abhängt, sondern auch von sterischen Hinderungen beeinflußt wird.

3. Zur Kenntnis der Phenylitakonsäure, von Josef Hecht. Es wird zunächst ein verbessertes Verfahren zur Darstellung dieser Säure beschrieben und ferner ihr Dimethylester dargestellt. Durch Behandlung des letzteren mit Blausäure und darauffolgende Verseifung wurde eine neue Säure, die α -Phenyltricarbaldehydsäure erhalten.

4. Untersuchung über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XI. Abhandlung: Verhalten der Hemipinestersäuren gegen Hydrazinhydrat und gegen Thionylchlorid, von Rudolf Wegscheider und Peter v. Rušnow. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat in der Kälte auf die beiden isomeren Hemipinmethylestersäuren bilden sich beinahe ausschließlich deren Hydrazinsalze. Wird die Einwirkung in der Hitze vorgenommen, so erhält man, indem das freie wie auch das veresterte Carboxyl in Reaktion treten, das Hemipinsäuredihydrazid vom F. P. 215°. Es gelang, diesen Körper durch längeres Kochen mit Alkohol in das Hemipinhydrazid von F. P. 227 bis 229° überzuführen. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Hemipin-b-methylestersäure erfolgte eine teilweise Umlagerung in die α -Estersäure. Nebenbei wurde Hemipinsäureanhydrid in dem Reaktionsprodukt nachgewiesen.

Dr. Adolf Jolles überreicht eine Abhandlung: Zur Kenntnis der Frauenmilch. — Das wirkliche Mitglied Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben überreicht eine im zweiten chemischen Laboratorium der k. k. Wiener Universität ausgeführte Arbeit des Herrn Friedrich Schubert: Darstellung des Glycols aus Isobutyraldehyd und Cuminol und sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure. Das von Fosseck durch Kondensation von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd mittels alkoholischen Kalis erhaltene Glycol unterwarf Reik (Monatshefte für Chemie 1897, S. 598) der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure. Reik wies nach, daß hierbei Abspaltung von Formaldehyd erfolgt und gleichzeitig ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht, während der in Freiheit gesetzte Formaldehyd auf das Glycol weiter unter Bildung des Formals des Glycols einwirkt. Der Verf. berichtet in seiner Abhandlung, daß das von ihm durch Kondensation von Isobutyraldehyd und Cuminol mittels alkoholischen Kalis erhaltene Glycol desgleichen bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff und zugleich das Formal des Glycols liefert.

Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben überreicht ferner zwei weitere Arbeiten aus seinem Laboratorium: 1. Über das Chlorhydrin und Oxyd des Pentan-1,4-diols, von B. Possaner v. Ehrenthal. Das Pentan-1,4-diol, das aus dem Acetopropylalkohol durch Reduktion mit Natriumamalgam darstellbar ist, liefert beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, indem ein Ringschluß er-

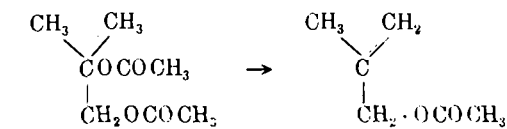
folgt, ein Oxyd, das Pentan-1,4-oxyd. Der Verf. hat aus dem Glycol das Monochlorhydrin dargestellt und dieses mit Kali behandelt. Er erhielt hierbei dasselbe Oxyd, das auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Glycol entsteht. Das Monochlorhydrin des Pentan-1,4-diols verhält sich also gegenüber Kali ebenso wie die Chlorhydrine der 1,2-Diole.

2. Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1,8-Octomethylen-diamin, von Emmo Loeb. Der Verf. hat sich das bereits in der Literatur beschriebene 1,8-Octomethylen-diamin aus Sebacin säureamid nach dem Hofmannschen Abbau dargestellt und aus dem Diaminchlorhydrat mit Kaliumnitrit wie auch mit Silbernitrit ein 1,8-Glycol (Octan-1,8-diol $C_8H_{18}O_2$) neben einem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} und einem ungesättigten Alkohol $C_8H_{15}OH$ erhalten. Das 1,8-Glycol ist ein kristallinischer Körper vom F. P. 58,5° und destilliert bei 11 mm Druck von 162—165°. Bei der Oxydation des Glycols wurde Korksäure erhalten. — Derselbe überreicht ferner eine Arbeit von Dr. med. Leo Langstein, derzeit in Berlin, betitelt: Die Kohlehydrate des Serumglobulins.

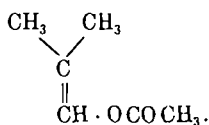
Sitzung vom 14. Mai 1903. Das korrespondierende Mitglied Prof. Dr. Josef Seegen übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit W. Heimann in Berlin ausgeführte Arbeit: Über ein in der Leber gebildetes, stickstoffhaltiges Kohlehydrat, welches durch Säure in Zucker umgewandelt wird. — Prof. Dr. K. Brunner übersendet eine im chemischen Universitätslaboratorium zu Innsbruck ausgeführte Arbeit von Hugo Schwarz: Über Indolinone. Schwarz stellte anschließend an Brunners in den „Monatsheften für Chemie“ publizierte Untersuchungen über Indolinone das Pr-3-Isopropylindolinon dar. Er beschreibt diesen Körper, ferner sein Acetylprodukt und sein Bromderivat, schließlich auch seinen Lactam- und seinen Lactimäther. Aus dem bisher unbekannten, vom Verf. dargestellten Methylphenylhydrazid der Isopropyllessigsäure wurde das Pr-1n-Methyl-3-Isopropylindolinon erhalten, das sich als identisch mit dem früher erwähnten Lactamäther erwies. M. K.

Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 8./21. Mai 1903.

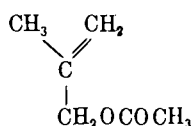
E. Wagner macht Mitteilung über die Wasserabspaltung aus den α -Glycolen bez. Halogenwasserstoffabspaltung aus den entsprechenden Halogenhydrinen. In Gemeinschaft mit Macowetzki wurde das Isobutylenglycol, mit N. Prilejaeff das Isodibutylenglycol und mit N. Daletzki das Pinakon der Untersuchung unterworfen. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (bei den beiden ersteren Glycolen bis 170°—180°, beim Pinakon bis 112°—114°) entstehen außer den entsprechenden Diacetaten noch Ester von ungesättigten Alkoholen, indem das Diacetat 1 Mol. Essigsäure abspaltet. Aus dem Isobutylenglycol entstehen z. B.:



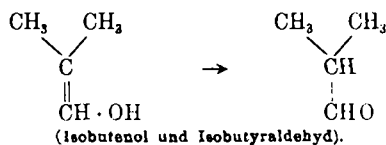
und



Beim Verseifen dieser Ester wurden die ungesättigten Alkohole oder isomeren Aldehyde erhalten, z. B.:

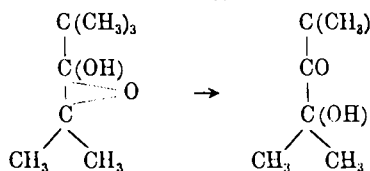


und



Aus Isodibutylen wurden Octylaldehyd und ein ungesättigter Alkohol $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OH}$ (Sdp. 177° — 178°) gewonnen. Pinakon lieferte Methylisopropenylcarbinol und noch einen ungesättigten Alkohol (Sdp. 156° — 157°), den der Verf. seinem hohen Siedepunkte nach für einen primären Alkohol hält, der durch Umlagerung aus dem tertiären (wie Geraniol aus Linalool) entstanden ist. Bei 175° bildet Pinakon mit Essigsäureanhydrid ein Terpen $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ (Sdp. $203,5^\circ$ — $205,5^\circ$), wahrscheinlich das Dimethyldipenten. In Gemeinschaft mit G. Wagner (jnn.) wurde die Abspaltung von Bromwasserstoff aus Isobutylbromid beim Erwärmen mit Natriumäthylat oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat studiert. Auch hier geht die Reaktion in denselben zwei Richtungen wie beim Glycol.

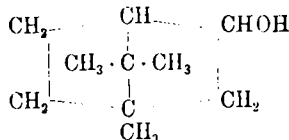
E. Wagner berichtet weiter in seinem und N. Prilejajeffs Namen über das Oxooctanol. Der Verf. hat schon früher die Vermutung ausgesprochen, daß dasselbe bei der Oxydation von Isodibutylen erst sekundär, als Oxydationsprodukt des entsprechenden Glycols, entsteht. Da aber das letztere nicht isoliert werden konnte, wurde es jetzt durch Reduktion des Oxooctanols dargestellt. Das Glycol (Sdp. 201° — 202°) kann leicht wieder zum Oxooctanol oxydiert werden. Bei der Reduktion isomerisiert sich Oxooctanol teils zu einem Oxyketon:



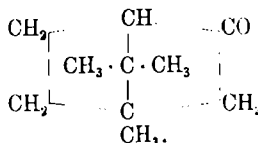
(das Semicarbazon schmilzt bei $185,5^\circ$ — $186,5^\circ$).

E. Wagner spricht sodann in seinem und W. Bryknerns Namen über die Terpene aus den Xanthogenaten des Borneols und Isoborneols. Das erste Terpen wurde als Bornylen erkannt, da es bei der Oxydation quantitativ Kampfersäure (Schmp. 186° — 187°) gibt. Beim Erwärmen mit Eisessig liefert es einen Ester (Sdp. 229° — 230°), aus dem durch Verseifen

β -Borneol (Schmp. 203° — 204°) erhalten wurde; mit Permanganat oxydiert, liefert β -Borneol eine Kampfersäure vom Schmp. $203,5^\circ$, die aber dasselbe Anhydrid wie die erste Säure gibt, und β -Kampfer (Schmp. 160° — 161°). Dem β -Borneol und β -Kampfer gibt der Verf. folgende Formeln:



und



Beim Behandeln von β -Borneol mit Chlorwasserstoff wurde das Chlorhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (Schmp. 138° — 139°) erhalten, welches beim Erwärmen mit alkoholischem Natron Chlorwasserstoff unter Bildung eines Gemisches von Terpenen verliert. Der Verf. konnte β -Bornylen (Sdp. 150° — 151° , Schmp. 117°) oder Isocyclen isolieren, dessen Bildung er auf stereochemische Gründe zurückführt.

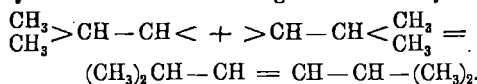
Dieselben Forscher haben gefunden, daß bei der Darstellung des Xanthogenats des Isoborneols dasselbe sich mehr oder weniger den Bedingungen nach in das Methylxanthogenat des Borneols (Schmp. 55° — $56,5^\circ$) verwandelt, das beim Verseifen reines Borneol liefert. Deswegen konnten bei Destillation dieses Xanthogenats auch zwei Terpene — Bornylen und Camphen — isoliert werden.

E. Wagner macht weitere Mitteilung in seinem und A. Lemiszewskys Namen über Camphenylen. Durch Reduktion desselben wurde Camphenylol ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{OH}$; Schmp. 76° — 77°) dargestellt und der Alkohol auf das Xanthogenat verarbeitet, welches beim Destillieren Apobornylen (C_9H_{14} , Sdp. 136° — 137° , Schmp. $35,5^\circ$ — 36°) lieferte. Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs wurde cis-Apokampfersäure erhalten, deren Struktur schon festgestellt ist. Die Verf. vermuten aber, daß Camphenylol sich dem Isoborneol ähnlich bei der Darstellung von Xanthogenat isomerisieren kann, sodaß die Struktur des ersteren z. T. noch nicht sicher festzustellen ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

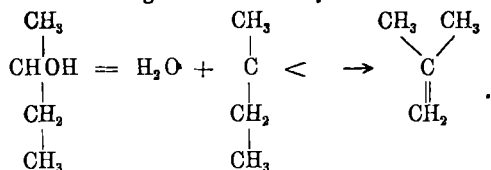
W. Ipatieff berichtet über seine und Dechanoffs Untersuchungen betr. das Addieren der Halogenwasserstoffsäuren zu Propylen, Isobutylen, Isopropyläthylen und Trimethyläthylen in Eisessiglösung. Die Reaktion verläuft ganz nach der Regel von W. Markownikoff. — W. Ipatieff berichtet weiter über seine Untersuchungen betr. pyrogenetische Reaktionen in Gegenwart von Katalysatoren. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr mit Aluminiumoxyd ergaben Alkohole die entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoffe; Isobutylalkohol lieferte reines Isobutylen (wenn aber das Rohr mit Kaolin gefüllt ist, auch α - und β -Butylen), Amylalkohol aber außer normalen Produkten noch Trimethyläthylen, welches aus Isopropyläthylen unter katalytischer Wirkung des Aluminiumoxydes entsteht.

Die Versuche von Sch. Gun zeigten, daß Dimethyltrimethylen unter diesen Bedingungen schon bei 300° in Trimethyläthylen übergeht; P. Leontowitsch fand, daß α -Oxyde mit Aluminiumoxyd als Katalysator schon bei 250° zu Aldehyden und Ketonen sich isomerisieren, während ohne Aluminiumoxyd diese Reaktion erst gegen 500° stattfindet. Auch die pyrogenetische Zersetzung der organischen Säuren und Glycole wurde von dem Verf. der Untersuchung unterworfen. Beim Leiten von Essigsäure durch ein Rohr mit Zink bei 540° wurden Aceton (bis 70 Proz.) und Kohlensäure (bis 80 Proz. der Gase) erhalten. Äthylenglycol bildet, wie es scheint, in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 410°–420° Aldol, welches sich unter diesen Bedingungen in Crotonaldehyd verwandelt.

A. Faworsky spricht über die Reaktion von Isobutylalkohol mit Zinkchlorid oder Schwefelsäure. Wie bekannt, bilden sich außer Isobutylen auch normales und Pseudobutylen. M. Lwow erklärte diese anormale Reaktion durch intermediäre Bildung von Methyltrimethylen, welches wieder Wasser addieren und nachher in anderer Weise wieder abspalten sollte; nach Frisch sowie nach Nef bildet sich hier Isobutyliden, welches nicht existenzfähig ist und sich deswegen in Pseudo- oder normales Butylen verwandelt. Nach dem Verf. muß das Isobutyliden nicht nur sich leicht isomerisieren, sondern auch polymerisieren unter Bildung von Diisobutyliden:



Die Versuche, die von Frl. M. Donbroff ausgeführt wurden, zeigten auch wirklich, daß man aus den flüssigen Produkten der Reaktion von Zinkchlorid auf Isobutylalkohol Diisobutyliden isolieren kann. Die flüssigen Produkte wurden mit Brom behandelt; das Bromür vom Siedp. 90°–105° wurde teils durch Pottasche in ein Glycol (Schmp. 71°), und teils durch Zinkstaub in einen Kohlenwasserstoff (Siedp. 110°–113°) verwandelt, dessen Struktur durch Studieren seiner Oxydationsprodukte festgestellt wurde und welches sich als Diisobutyliden erwies. In Gemeinschaft mit Bysoff wurde auch die Wirkung von Zinkchlorid auf sekundären Butylalkohol studiert; in den Produkten der Reaktion konnte man Isobutylen auffinden, was ebenfalls auf die Abspaltung von Elementen des Wassers von einem Kohlenstoffatom und intermediäre Bildung von Pseudobutyliden deutet:



A. Faworsky berichtet weiter über das Gleichgewicht zwischen isomeren Halogenhydrinen der Alkohole. Die Versuche, die in Gemeinschaft mit N. Ssokownin, Tolstopiatoff und Fritzmann ausgeführt waren, zeigten, daß bei 220°–230° nicht nur Isobutylbromid sich in tertiäres Butylbromid, wie Eltekoff gezeigt hat, sonder auch tertiäres Butylbromid sich in Isobutyl-

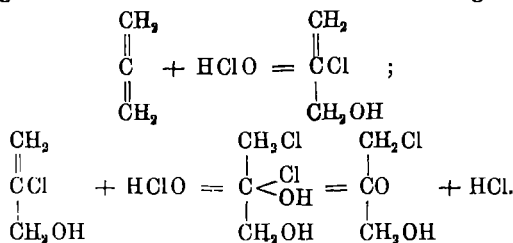
bromid verwandelt: die Reaktion ist reversibel und führt zum Gleichgewicht. Isobutylbromid verwandelt sich bei 200–215° teils in α -Methyltrimethylenbromid; unter denselben Bedingungen findet aber auch die Isomerisation des letzteren in das erstere statt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

J. Kablukoff berichtet in seinem, A. Ssolomonoffs und A. Galins Namen über die Untersuchungen der Tension und Zusammensetzung des Dampfes der alkoholisch-wässrigen Lösungen. — B. Menschutkin berichtet über die kristallinischen Verbindungen $\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und $\text{MgJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und deren Löslichkeit in Äther.

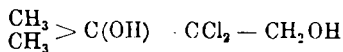
D. Konowaloff macht Mitteilung über die Neutralisation von Säuren mit Ammoniak. Eine Ammoniaklösung (ca. 0,2 normal) wurde mit solcher Menge von Phenolphthalein versetzt, daß ein Tropfen der Mischung 100 ccm Wasser noch deutlich rosa färbte. Diese Lösung wurde zu 100 ccm einer Lösung von Ammoniumsalz bis zu solcher Färbung zugegeben. Bei den verschiedensten Salzen konnte der Einfluß der Konzentration durch die Gleichung $v = k/\sqrt{c}$ bestimmt werden, wo v die Quantität des zugegebenen Ammoniaks auf eine Volumeinheit der Lösung, c die Konzentration des Salzes, und k eine Konstante bedeutet. Diese Konstante hängt wenig von der Natur und Stärke der freien Säuren ab, wächst aber stark mit der Temperatur. Die Aktivität der Salze wächst beim Verdünnen der Lösungen, wie man es für diese auf der Hydrolyse der Salze beruhenden Erscheinungen auch erwarten konnte.

Sch. Jocitsch berichtet über die Wirkung von Zinkspänen auf α - und β -Chlor- und Bromhydrin bez. deren Essigester in 90-proz. alkoholischer Lösung. α -Chlorhydrin reagiert überhaupt nicht unter diesen Bedingungen; α -Bromhydrin bez. sein Essigester bilden Propylen und Allylalkohol, bez. Allylessigester; β -Chlor- und β -Bromhydrin bilden neben Allylalkohol und dessen Essigester noch etwas Propylen. — Derselbe Forscher macht Mitteilung über die Synthese der tertiären Trichloralkohole durch Einwirken von Trichloressigester auf magnesiumorganische Verbindungen; mit Magnesiumjodmethyl wurde das Acetonchloroform¹⁾ erhalten. Auch die Wirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf Epichlorhydrin, sowie auf Nitrobenzol wurde der Untersuchung unterworfen. — A. Almedingen studierte die Reaktion von metallischem Aluminium mit neutralen und sauren Lösungen von Silbernitrat.

F. Smirnoff untersuchte die Wirkung von unterchloriger Säure auf Allen und unsymmetrisches Dimethylallen. Die Reaktion geht in erster Linie vor sich nach den Gleichungen:

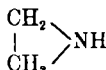

¹⁾ Willgerodt, B. B. 14, 2451; 16, 1585.

Der letzte Körper — Chloracetylcarbinol — ist krystallinisch (Schmp. 74°); mit Dimethylallen konnte nur der Essigester (Schmp. 47,5°) des entsprechenden Ketoalkohols isoliert werden. Außerdem wurde aus Allen symmetrisches Dichloraceton (Schmp. 42,5°) und aus Dimethylallen das Dichlorglycol

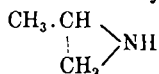


(Schmp. 152°) in kleineren Ausbeuten erhalten. — Über eine neue Form des registrierenden thermoelektrischen Pyrometers sprach N. Kurnakoff.

Über die Struktur von Allylamin und Isoallylamin spricht A. Ginsberg. Gabriel und Girsch (B. B. 29, 2747) geben dem Isoallylamin die Formel $\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH.NH}_2$. Da aber Marckwald zeigte, daß dem Vinylamin die Formel



zukommt, wird auch für Isoallylamin die Formel



wahrscheinlich. Diese letztere wird vom Verf. auch experimentell bestätigt, indem er das Amin in das Benzolsulfamid verwandelt und die Wirkung von Permanganat auf diesen Körper studiert hat: Permanganat wird weder in wässriger, noch in Äthylacetatlösung durch das Amid entfärbt, — also enthält Isoallylamin keine Äthylenbindung. Auch Allylamin wurde auf das Benzolsulfamid verarbeitet; das Studium der Produkte, die bei der Oxydation dieses Amides mit Permanganat erhalten werden, zeigte, daß dem Allylamin die Formel $\text{CH}=\text{CH.CH}_2\text{NH}_2$ zuzuschreiben ist.

G. Kalikinsky hat die Wärmekapazität der wässrigen Lösungen studiert. — Von A. Panormoff ist eine Mitteilung über die Bestimmung der spezifischen Drehung nach Kannonikoff eingelaufen. Der Verf. hat auch die spezifische Drehung einiger Albumine und deren Derivate bestimmt. Weiter bespricht der Verf. die Methoden zur Abscheidung von Albuminen aus den Vogeleiern. — W. Plotnikoff untersuchte die Leitfähigkeit von Lösungen in Brom und organischen Bromiden. — N. Zelinsky und S. Dworzaretschik haben aus Dimethyl(2,6)-cyclohexanon(1) durch Einwirken mit Magnesiumjodmethyl Trimethyl(1,2,6)cyclohexanol und durch Reduktion desselben das Trimethyl-(1,2,3)hexamethylen (Siedepunkt 140—142°), welches mit Brom das Tribromtrimethyl(1,2,3)-

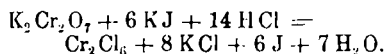
benzol liefert, dargestellt. — N. Zelinsky und S. Ruknischko berichten über die Darstellung und Eigenschaften von Trimethyl-1,2,4-Pentamethylen (Siedepunkt 112,5—113°; $d_4^{20} = 0,7565$). — In L. Koboseffs Namen wird über eine Reihe von krystallinischen Verbindungen einiger Salze von Trichlor- und Tribromessigsäure mit Aldehyden und Ketonen berichtet. — Von J. Ossipoff, C. Popoff, Fedoroff, Timofejeff und Agafonoff sind „Materialien zum Studium der Lösungen“ eingesandt. — Ossipoff und Popoff studierten die Verteilung von Wasserstoffsuperoxyd zwischen Wasser und Äther, Fedoroff die Verteilung von Oxalsäure zwischen denselben Lösungsmitteln, Timofejeff bestimmte die isotonischen Koeffizienten von NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J , NaCl , NaBr , NaNO_3 , KCl , KJ , KNO_3 und $\text{CO(NH}_2)_2$, sowie das Molekulargewicht von Schwefel in Chloroform (S_6), Schwefelkohlenstoff (S_8) und Benzol (S_5 — S_{10}). Popoff untersuchte die Benzollösungen verschiedener Modifikationen des Schwefels, Agafonoff bestimmte die Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen von VOCl_3 . — J. Ossipoff, S. Korschun und Trefiliejff haben eine Mitteilung über einige Synthesen in der Pyrrolreihe eingesandt. In K. Charitschkoffs Namen wird über kohlenartige Substanzen, die man im Kaukasus neben Naphta findet, berichtet. Der Verf. nimmt an, daß diese viel Asche und Schwefel enthaltende Kohle aus Naphta durch Einwirkung von Schwefel und Erwärmung entstanden ist. — M. Tschwinsky bespricht die Benzidinumlagerung; nach Verf. wird Hydrazobenzol durch Säuren in zwei Reste — $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$ mit freien Bindungen (in o- oder p-Stellung zu NH_2) — gespalten, die sich nachher wieder zu einem Molekül vereinigen. Azobenzol reagiert in der Kälte leicht mit Chlor- bez. Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Benzidin, o- und p-, sowie 2,4-Dichlor- bez. -bromanilin. — Derselbe Forscher hat nachgewiesen, daß das Hofmannsche Diäthylbenzidin aus 15 Proz. Tetraäthylbenzidin und 85 Proz. symm. Diäthylbenzidin besteht. — In D. Dobrosserdoffs Namen wird über die Bestimmung von Chlor nach Volhard in Gegenwart von Kobalt oder Nickel berichtet. Die intensive Farbe der Nickel- und Kobaltlösungen erlaubt nicht, das Ende der Reaktion in der üblichen Weise mit Kaliumrhodanat festzustellen. Der Verf. empfiehlt, die Farbe des einen Metalls durch den Zusatz der nötigen Menge des anderen zu neutralisieren, da ja, wie bekannt, die Nickel- und Kobaltsalze komplementär gefärbt sind. Sk.

Referate.

Analytische Chemie.

C. Kippenberger. Zur quantitativen Bestimmung von Jodiden in Gemischen mit andern Salzen. (Z. anal. Chem. 42, 163.)

Der Verfasser bedient sich für die Bestimmung von Jodiden der bekannten Reaktion zwischen diesen und Chromsäure resp. Kaliumbichromat



Auf dieser Reaktion beruht bekanntlich auch eine Bestimmungsmethode der Chromsäure (vgl. diese Zeitschrift 1900, 1147).

Die Lösung der Jodide, welche außerdem Chloride, Nitrate, Sulfate etc. enthalten kann, wird salzsauer gemacht; man fügt überschüssige Kalium-