

und das sich jetzt bildende β -Pinakolin überzieht in kleinen Würfeln das Zink. Nach circa 4 Tagen unterbricht man die Operation, löst den Krystallüberzug in kochenden Alkohol und filtrirt heiss. Beim Erkalten scheiden sich schön ausgebildete, das Licht stark brechende, quadratische Tafeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren rein sind und den Schmelzpunkt $136 - 137^{\circ}$ C. zeigen. Beim Trocknen werden diese farblosen Krystalle trübe und längere Zeit dem Licht ausgesetzt, nehmen sie eine gelbliche Färbung an.

Beide Pinakoline sind leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol und heissem Eisessig, schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser.

Ob hier nur eine physikalische Isomerie vorliegt, oder ob die Körper eine wirklich chemisch verschiedene Constitution haben, werden die Versuche, mit denen ich gerade beschäftigt bin, hoffentlich aufklären. Es ist möglich, dass der sich zuerst und rasch bildende Körper (des α -Pinakolin) zu dem entsprechenden Pinakon noch in näherer Verwandtschaft steht und hieraus dann bei fortgesetzter Einwirkung des Reduktionsmittels durch eine innere molekulare Umlagerung der zweite Körper (das β -Pinakolin) entsteht. Meine Resultate werde ich demnächst der Gesellschaft mittheilen.

135. Hübner: Berichtigung.

(Eingegangen am 24. März.)

In Beziehung auf die bildliche Darstellung in meiner Abhandlung (diese Berichte IX, 161) muss ich bemerken, um unnöthigen Widerlegungen dieser Darstellung vorzubeugen, dass sie nicht, wie ich irrthümlich glaubte, meine Anschauung klar wiederzugeben vermag. Eine genaue Anseinandersetzung der Sache verschiebe ich auf spätere Zeit.

Göttingen, den 22. März 1876.

136. Constantin Counciler: Ueber Borsäureallyäther.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. März.)

Da sich das Bor bisher fast durchgängig als dreiwerthiges Element erwiesen hat, so dürfte die Untersuchung, ob sich vielleicht Verbindungen desselben mit der theils ein-, theils dreiwerthig auftretenden Gruppe C_3H_5 darstellen lassen, nicht ohne Interesse sein. Die Theorie stellt uns zwei derselben in Aussicht, ein „Borally“

$B(C_3H_5)_3$, in welchem das dreiwerthige Bor mit dem einwerthigen Allylradikal, und ein „Borglyceryl“ $B(C_3H_5)_{\text{III}}$, worin es mit dem dreiwerthigen Glyceryl verbunden erscheint.

Für eine solche Untersuchung schien es mir wichtig, zunächst den Borsäureallyläther darzustellen. Leitet man Bortrichlorid in absoluten Allylalkohol, so bilden sich unter Entweichen von Chlorwasserstoff allmählich zwei Schichten, deren obere durch Analyse als Borsäure-allyläther bestätigt wurde.

0.212 Grm. Subst. gaben

$$0.454 \text{ Grm. } CO_2 = 0.124 \text{ C} = 58.5 \text{ pCt. C}$$

$$0.149 \text{ Grm. } H_2O = 0.01656 \text{ H} = 7.8 \text{ pCt. H.}$$

Die Formel $B(OC_3H_5)_3$ verlangt 59.34 pCt. Kohlenstoff und 8.24 pCt. Wasserstoff.

Da ich auf diesem Wege nur sehr kleine Quantitäten Borsäure-allyläther gewinnen konnte, so schlug ich denselben Weg ein, den Schiff¹⁾ zur Darstellung verschiedener Borsäureäther benutzte. 1 Theil Borsäureanhydrid und 3—4 Theile Allylalkohol wurden in zugeschmolzenen Röhren 3 Stunden lang im Paraffinbade auf 130° erhitzt, darauf der Inhalt der Röhren anfangs aus dem Wasserbade, dann aus dem Oelbade abdestillirt. Zuerst geht hauptsächlich Allylalkohol über, von 160° an aber erhält man ein Produkt, welches, durch Fractioniren gereinigt, sich als Borsäureallyläther erwies. Er bildet eine dem entsprechenden Aethyläther sehr ähnliche, farblose Flüssigkeit, welche einen zu Thränen reizenden Geruch besitzt, angezündet mit grüner, russender Flamme brennt und von Wasser augenblicklich unter Abscheidung von Borsäure zersetzt wird. Der Siedepunkt konnte noch nicht hinlänglich genau festgestellt werden; das reinste zur Analyse verwandte Produkt siedete zwischen 168 und 175°.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0.425 Grm. Subst. gaben

$$0.922 \text{ Grm. } CO_2 = 0.2515 \text{ C} = 59.17 \text{ pCt. C.}$$

$$0.322 \text{ Grm. } H_2O = 0.03578 \text{ H} = 8.42 \text{ pCt. H.}$$

Die Formel $B(OC_3H_5)_3$ verlangt

$$59.34 \text{ pCt. C und } 8.24 \text{ pCt. H.}$$

Der Gehalt an Bor wurde durch Zersetzen des Aethers mit Wasser und Bestimmung der gebildeten Borsäure nach der Methode von Marignac (als borsaure Magnesia) ermittelt.

$$\text{I. } 0.2605 \text{ Grm. Subst. gaben } 0.052 B_2O_3 = 6.2 \text{ pCt. B.}$$

$$\text{II. } 0.2435 \text{ Grm. } - - - 0.047 B_2O_3 = 6.07 \text{ pCt. B.}$$

Die Formel verlangt 6.04 pCt. Bor.

¹⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, S. 154.

Der Borsäureallylather fixirt wahrscheinlich direct 6 Atome Brom, und gedenke ich, diese Additionsprodukte näher zu studiren. Auch will ich versuchen, durch Behandlung mit Zinkäthyl einen Austausch der Radikale Allyl und Aethyl zu bewirken, um vielleicht auf diesem Wege zu Verbindungen des Radikals Allyl mit Metallen zu gelangen.

Physik.-chem. Labor. der Univ. Leipzig, 15. März 1876.

137. B. Tollens: Ueber das specifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers.

(Eingegangen am 27. März 1876.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn v. Grote¹⁾ ausgeführt habe, und über welche wir bald weiter berichten werden, haben wir zur Entscheidung der bisher nicht mit Sicherheit beantworteten Frage, ob Spuren Levulinsäure auch mit vollkommen reinem Traubenzucker zu erhalten sind, solchen dargestellt, und zur Constatirung der Reinheit desselben habe ich ihn der optischen Prüfung unterworfen. Diese Prüfung hat, da die Resultate derselben Interesse boten, grössere Dimensionen angenommen, und ich erlaube mir, die Resultate kurz der Gesellschaft vorzulegen.

Um ganz reinen Traubenzucker zu erlangen, benutzten wir die vorhandenen Methoden, waren jedoch erstaunt, die Ausführung derselben schwieriger zu finden, als aus den betr. Abhandlungen hervorgehen scheint. Diese Schwierigkeiten beruhen besonders auf dem Umstände, dass der Traubenzucker, wenn er auch in ganz reinem krystallisirten Zustande sich schwieriger in Wasser löst, so lange er unrein ist, sich nur schwer und langsam krystallisiert abscheidet, so dass viel in Lösung bleibt und man mit der sirupförmigen Mutterlange viel Material verliert, sowie überhaupt die ganze Operation recht zeitraubend ist.

Traubenzucker haben wir:

- 1) aus Stärke durch Umwandlung mit Schwefelsäure,
- 2) aus Rohrzucker durch Invertiren mit Schwefelsäure,
- 3) aus käuflichem sogen. reinen Traubenzucker aus der chemischen Fabrik von Dr. Marquart in Bonn hergestellt.

Der Letztere ist nach gütiger Mittheilung der Fabrik aus bester Sorte käuflichen Traubenzuckers durch Lösen in Alkohol, Filtriren und Fällen mit Aether bereitet.

Die näheren Manipulationen werden wir in unserer gemeinschaftlichen ausführlichen Abhandlung angeben, ich begnüge mich hier mit

¹⁾ Diese Berichte VII, 1375. — Annalen der Chemie 175, S. 181.