

## § 7.

In den Sitzungen der Publications-Commission werden folgende Geschäfte erledigt:

1. Der Redacteur erstattet darin Bericht über die von ihm in Gemässheit von § 4 getroffenen Maassnahmen unter Vorlegung der bezüglichen Acten.

2. Es finden darin Berathungen über die in § 3 sub 1, 2 und 4 angeführten Gegenstände statt. Wenn dabei eine Einigung zwischen der Majorität der Commission und dem Redacteur nicht zu erzielen ist, so muss die betreffende Angelegenheit dem Vorstande zur endgültigen Entscheidung unterbreitet werden.

## § 8.

Die Publications-Commission ist befugt, über eine beanstandete Arbeit ein sachverständiges Gutachten einzuholen.

## § 9.

Die Beschlüsse der Commission werden von dem Redacteur actenmässig aufbewahrt.

2. Das Secretariat wird beauftragt, metallographische Abzüge von ausführlicheren Schriftstücken, welche dem Vorstande zur Berathung zu unterbreiten sind, den einzelnen Mitgliedern desselben, wo irgend dies angeht, einige Tage vor der betreffenden Vorstands-Sitzung zuzustellen.

3. Der Ordner der Referate wird ermächtigt, in die Referate Zeichnungen einzuschalten, wenn diese zum Verständniss unerlässlich erscheinen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	Ferd. Tiemann.

## Mittheilungen.

### 268. W. H. Perkin: Ueber Circular-Polarisation durch chemische Körper unter dem Einfluss des Magneten.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Als ich vor kurzer Zeit mit den isomeren Methylcumarsäuren beschäftigt war, untersuchte ich einige physikalische Eigenschaften von gewissen Abkömmlingen derselben, unter Anderem das Vermögen ihrer Ester, unter dem Einfluss des Magneten die Polarisations-Ebene zu drehen. Später machte ich ähnliche Versuche mit den Methyl- und

Aethyl-Estern der Citracon- und Mesaconsäuren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass die entsprechenden Ester, obschon gleicher Zusammensetzung und gleicher chemischer Constitution, doch etwas abweichende Messungen ergaben. Die beständigeren Verbindungen gaben die höheren Zahlen.

Seit der Entdeckung der Magneto-Circularpolarisation durch Faraday haben mehrere Forscher darüber gearbeitet. Es wird aber unnöthig sein, hier näher auf deren Geschichte einzugehen, da dies schon De la Rive<sup>1)</sup> und Becquerel<sup>2)</sup> in ihren werthvollen Abhandlungen gethan haben.

Soweit der Gegenstand von früheren Beobachtern studirt worden ist, hat sich kein definitives Verhältniss zwischen der chemischen Zusammensetzung der Körper und dem Vermögen derselben, unter dem Einfluss des Magneten die Polarisationsebene zu drehen, herausgestellt.

Da ich schon etwas hierüber gearbeitet hatte, fühlte ich mich bewogen, mein Versuchsfeld zu erweitern, um möglichst zu erforschen, ob irgend ein derartiges Verhältniss existirt.

Der von mir benutzte Apparat war dem von Becquerel gebrauchten<sup>3)</sup> sehr ähnlich, nur war der mir zur Verfügung stehende Magnet bei weitem nicht so stark wie der Becquerel's. Ich verwandte zur Untersuchung im Allgemeinen Röhren von ca. 10 cm Länge, deren Enden, mit Glasplatten verschlossen, ein wenig in die Oeffnungen der Anker eingeschoben wurden, wie dies De la Rive empfohlen hat. Wasser und Schwefelkohlenstoff wurden als Vergleichsflüssigkeiten angewandt, und Beobachtungen wurden damit, sowohl vor als nach der Messung einer anderen Substanz gemacht, um für etwaige Aenderung der Magnetstärke Correction anbringen zu können.

Der Berechnung seiner Resultate legte De la Rive das Verhältniss zwischen dem optischen Drehungsvermögen der betreffenden Substanz und dem des Wassers zu Grunde und nannte die das fragliche Verhältniss ausdrückende Zahl — Wasser als Einheit angenommen — das specifische Drehungsvermögen.

Becquerel dagegen nahm Schwefelkohlenstoff als Einheit und zog ausserdem bei Berechnung des Resultates den Refraktionsindex in Betracht.

Die von mir erhaltenen Ergebnisse stimmen in den meisten Fällen ziemlich gut mit denen von De la Rive und Becquerel überein und stehen scheinbar in keiner Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Substanz. Es wurde

1) Ann. de Chem. et de Phys. 1868, XV, 57.

2) Ebendas. 1877, XII, 1.

3) Ann. de Chem. et de Phys. 1877, XII, 12.

aber bald klar, dass keine brauchbaren Resultate durch Berechnung der Differenzen der optischen Drehungsvermögen von Längeneinheiten flüssiger Körper zu erwarten waren. Bei den homologen Reihen z. B. durfte man vermuthen, dass bei aufsteigenden Reihen der Einfluss der Zunahme von  $\text{CH}_2$  im Molekül auf die Längeneinheit kleiner und kleiner werden würde. In der That ist dies auch der Fall. Bei den Jodiden der Alkohole z. B. ist der Unterschied zwischen Jodmethyl und Jodäthyl ca. 0.334 (Wasser als Einheit genommen), während der zwischen Jodäthyl und Jodpropyl ungefähr ein Drittel niedriger d. h. 0.227 ist.

Vom chemischen Gesichtspunkt aus ist es auch klar, dass sich aus einer Vergleichung der bei der Untersuchung von Längeneinheiten flüssiger Körper erhaltenen Resultate kein einfaches Verhältniss zu der chemischen Zusammensetzung der des betreffenden Körpers ergeben kann. Dies würde aber nicht der Fall sein, wenn Längeneinheiten der Dämpfe untersucht würden, da solche gleiche Längen verschiedener Körper gleich viele Moleküle enthalten würden.

Becquerel hat einen sehr schönen und complicirten Apparat für die Beobachtung des magneto-optischen Drehungsvermögens von Gasen<sup>1)</sup> construiert, und dadurch veranschaulicht, was für die Untersuchung der Körper im Dampfzustande nöthig sein würde. Es geht daraus hervor, dass, wenn man die Grösse des Apparates und die Schwierigkeit, gleiche Temperaturen zu erhalten, in Betracht zieht, es beinahe unmöglich erscheint, die Mehrzahl der Körper im Dampfzustande zu untersuchen. Es ist aber leicht, die durch Untersuchung der Längeneinheiten flüssiger Körper erhaltenen Zahlen auf solche Flüssigkeitssäulen zu beziehen, welche in demselben Verhältnisse zu einander stehen wie die Molekulargewichte. Hierbei muss natürlich eine Correktion für die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten gemacht werden.

Dieses Verhältniss wird durch die einfache Formel

$$\frac{\varepsilon \times \text{Mw}}{\alpha}$$

erhalten, wo  $\varepsilon$  die beobachtete Drehung, Mw das Molekulargewicht und  $\alpha$  das specifische Gewicht bedeutet.

Nachdem man diese Berechnung sowohl für Wasser als auch für die betreffende Substanz gemacht hat, ist es nur nöthig, die zuletzt erhaltene Zahl durch die zuerst erhaltene zu dividiren, um das »molekular-magnetische Drehungsvermögen«, oder kurz das »Molekular-Drehungsvermögen« zu bekommen.

In dieser Weise berechnet, zeigen die erhaltenen Zahlen, dass das Molekular-Drehungsvermögen in regelmässiger oder verhältnissmässig

<sup>1)</sup> Ann. de Chem. et de Phys. 1880, XXI, 289.

regelmässiger Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung steht. Dies wird aus den Resultaten, die ich von den Jodiden der Alkoholreihe erhalten habe, ersichtlich:

Substanz	Molekular- Drehungsvermögen	Diff. für CH <sub>2</sub>
Wasser . . . . .	1.00	
Jodmethyl . . . . .	9.07	1.12
Jodäthyl . . . . .	10.19	
Jodpropyl . . . . .	11.39	1.20
Jodamyl . . . . .	13.14	
		2.00 = 1.0 × 2

Das aus dem Mittel zweier Beobachtungen de la Rive's berechnete molekulare Drehungsvermögen für Jodäthyl ist 10.10<sup>1)</sup>.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass jeder Zunahme des Molekulargewichts um CH<sub>2</sub> eine Differenz von 1 bis 1.2 entspricht.

Becquerel hat eine der obigen entsprechende Reihe von Alkoholen untersucht (Methylalkohol ausgenommen).<sup>2)</sup> De la Rive hat Aethyl- und Amylalkohole geprüft. Die aus den verschiedenen Ergebnissen berechneten Molekular-Drehungsvermögen sind die folgenden (Wasser als Einheit angenommen):

	Becquerel	De la Rive	Perkin	Mittel	Differenzen
Methylalkohol . . . . .	—	—	1.62	1.62	1.06
Aethylalkohol . . . . .	2.64 <sup>3)</sup>	2.78	2.63	2.68	
Propylalkohol . . . . .	3.74	—	—	3.74	1.14
Butylalkohol . . . . .	4.88	—	—	4.88	
Amylalkohol . . . . .	6.06	5.95	—	6.00	1.12

Diese Reihe zeigt, dass die Differenz von CH<sub>2</sub> bei den Alkoholen den nämlichen Unterschied wie bei den Jodiden derselben ergibt.

Kürzlich untersuchte ich das molekular-magnetische Drehungsvermögens eines Präparates Amylen. Diese Substanz ist dadurch von Interesse, dass C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> gleich CH<sub>2</sub> × 5 ist. Das aus den erhaltenen Zahlen berechnete molekulare Drehungsvermögen des Amylens ist 5.87. Dies ist nur wenig mehr als fünfmal der Werth für CH<sub>2</sub>, der nach dem Mittel der angeführten Zahlen berechnet, 5.5 ergeben würde.

<sup>1)</sup> Ann. de Chem. et de Phys. 1871, XXII, 12, 18.

<sup>2)</sup> Ann. de Chem. et de Phys. 1877, XII, 37.

<sup>3)</sup> In Becquerel's Abhandlung scheint Methylalkohol ein Druckfehler für Aethylalkohol zu sein.

Bei den oben angegebenen Zahlen rühren einige kleine Differenzen (ausserhalb der Versuchsfehler) wahrscheinlich von der Thatsache her, dass nicht alle untersuchten Körper normale Verbindungen sind. Das Jodamyl z. B. war der Isokörper und die von Becquerel untersuchten Butyl- und Amylalkohole enthielten aller Wahrscheinlichkeit nach auch Isoalkohole.

De la Rive zeigte zuerst, dass isomere und metamere Verbindungen unter dem Einflusse des Magneten etwas abweichende Zahlen geben. In seiner schon erwähnten Abhandlung giebt er die Zahlen an, welche er bei der Untersuchung des Amylalkohols (Iso?) und des Amylenhydrats von Würtz erhielt. Er fand, dass das letztere etwas kleinere Zahlen gab als der erstere. Die aus seinen Zahlen berechneten molekularen Drehungsvermögen auf Wasser als Einheit bezogen sind:

Amylalkohol . . . .	5.95
Amylenhydrat . . . .	5.81
	-----
	0.14 Differenz.

Nach diesen Zahlen sind die oben angegebenen Resultate dadurch nicht beträchtlich beeinflusst, dass einige der Körper Isoverbindungen gewesen sind.

Ich habe, um den Einfluss der Isomerie auf das optische Drehungsvermögen weiter festzustellen, die Chloride des Aethylens und Aethylidens nach der angedeuteten Richtung studirt. Das zuletzt genannte giebt die kleineren Zahlen. Dies ist von grossem Interesse und bedarf eines sorgfältigen Studiums. Wie bereits bemerkt, zeigen auch die sogenannten physikalischen Isomeren etwas verschiedene optische Drehungsvermögen.

Bezüglich der aromatischen Verbindungen ist bis jetzt nur wenig gethan worden. Die einzigen veröffentlichten Messungen von definirten Körpern sind die des Benzols, Toluols und Xylois durch Becquerel. Ich habe diese und andere Kohlenwasserstoffe ebenfalls untersucht, beabsichtige aber nicht, diesen Gegenstand jetzt zu besprechen, da nach meiner Ansicht die schon bekannten Thatsachen noch nicht zahlreich genug sind, um mit Vortheil daraus allgemeine Schlüsse ziehen zu können. Das Studium der aromatischen Reihe verspricht aber von grossem Interesse zu werden. Aus den bereits angestellten Experimenten scheint wenigstens hervorzugehen, dass bedeutende Unterschiede zwischen Ortho-, Meta- und Paraverbindungen existiren. Solange diese Versuche mich beschäftigen, werde ich anderen Gebieten des fraglichen Versuchsfeldes, z. B. dem Einfluss, welchen die Substitution von Wasserstoffatomen durch Alkoholradicale in den aroma-

tischen Verbindungen auf das molekular-magnetische Drehungsvermögen ausübt, eine nur geringe Aufmerksamkeit widmen können.

Ich habe jetzt einen stärkeren Elektromagnet bekommen und beabsichtige, diese Arbeit in der angedeuteten Richtung fortzusetzen, da wie mir scheint, dabei Resultate zu erhalten sind, welche für die Chemiker von praktischem Werthe sein können.

## 269. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber einige Reaktionen des Aethylenbromids.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Aethylenbromid und Silberoxyd. In der Hoffnung, in glatter Weise Glykol zu erhalten, haben wir Aethylenbromid mit (1 Molekül) Silberoxyd und Wasser (6 Theile auf 1 Theil  $C_2H_4 \cdot Br_2$ ) im Wasserbade am Rückflusskühler digerirt. Eine Einwirkung erfolgte sehr rasch, es schied sich Bromsilber ab und der Kolben bedeckte sich mit einem Silberspiegel. In der Flüssigkeit liess sich leicht Aldehyd nachweisen und ausserdem enthielt dieselbe eine kleine Menge Silberacetat. Vergebens haben wir aber nach Glykol oder Glykolbromhydrin  $C_2H_5BrO$  geforscht.

Nimmt man in dieser Reaktion einen Austausch von Brom gegen Sauerstoff an, so wäre die Bildung von Aethylenoxyd resp. Glykol zu gewärtigen gewesen. Die Entstehung von Aldehyd durch Umwandlung von zunächst gebildetem Glykol zu erklären, ist wenig wahrscheinlich. Bekanntlich gelingt diese Umwandlung erst bei  $200^{\circ}$ , während in unseren Versuchen die Temperatur stets unter  $100^{\circ}$  blieb. Eher ist zu vermuthen, dass das Aethylenbromid in Bromwasserstoff und Bromäthylen  $C_2H_3Br$  zerlegt wird, welches sich dann weiter mit Silberoxyd und Wasser in Bromsilber und Aldehyd umsetzt. Wir bemerken aber, dass während der ganzen Dauer des Versuches keine Gase — namentlich kein Bromäthylen — auftraten.

Aethylenbromid und Silbercarbonat. Ein Gemenge von 41 Theilen  $Ag_2CO_3$ ,  $55\frac{1}{2}$  Theilen  $C_2H_4 \cdot Br_2$  und 180 Theilen  $H_2O$  wurde im Wasserbade, am Kühler, auf  $55^{\circ}$  erhitzt (um ein Zerfallen des Silbercarbonates zu vermeiden). Nach mehrtägigem Digeriren war die Umsetzung vollendet und aus der Flüssigkeit konnte mit Leichtigkeit Glykol isolirt werden. Silbercarbonat wirkt also anders als Silberoxyd auf Aethylenbromid ein; es verhält sich ähnlich wie Kaliumcarbonat. — Bei einem Versuche, wo wir, um die secundäre Wirkung des Wassers auszuschliessen, das Gemenge von trockenem