

geführt, bevor man durch Drehung desselben die Verbindung zwischen Pipette und Bürette herstellt. Nach allen Absorptionen wird die Flüssigkeit wieder bis in den Hahnschlüssel hineingeführt, was mit Hilfe einer an dem Verbindungsschlauch angelegten Klemmschraube leicht bewerkstelligt werden kann. Soll statt Wasser Quecksilber als Sperrflüssigkeit benutzt werden, so kann der Dreiweghahn *b* (loc. cit.) wegfallen und der Fassungsraum der Bürette ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit auf 25 ccm herabgesetzt werden, (bei normaler Länge). Dementsprechend werden auch die Gaspipetten verkleinert, so dass die Anwendung von Quecksilber in denselben keinerlei Unbequemlichkeit mehr bietet.

Da ein solcher Zweiweghahn die fehlerfreie Verbindung eines Messgefäßes mit einer Gaspipette ermöglicht, so kann derselbe auch bei den Apparaten zur exacten Gasanalyse ¹⁾ zur Verwendung kommen, indem er den oberen Abschluss der Messkugel bildet, wodurch Hempel's Apparate zur exacten Gasanalyse und deren Handhabung bedeutend vereinfacht werden: Die Quecksilberwanne fällt weg, und die Messkugel ist nicht mehr beweglich, sondern mit der Wasserwanne, in der sie sich befindet und dem Barometerrohr zu einem festen System verbunden.

Die Verbindung der Messkugel mit den Gaspipetten und das Ueberleiten des Gases erfolgt in derselben Weise, wie bei der oben beschriebenen Gasbürette, alles übrige nach W. Hempel's Vorschriften.

Wien, im Mai 1897.

219. W. Markownikoff: Bemerkungen zu Zelinsky's »Untersuchungen in der Hexamethylenreihe«.

(Eingegangen am 20. April.)

Zelinsky's Publication ²⁾ nöthigt mich hier zu einigen Bemerkungen, deren ich mich bis jetzt enthielt, obwohl in den letzten zwei Jahren Zelinsky eine ganze Reihe kurzer Mittheilungen veröffentlicht hat, die in den Kreis meiner Untersuchungen über cyclische Kohlenwasserstoffe — aus Naphta oder synthetisch dargestellt — greifen. Diese Untersuchungen waren schon seit mehreren Jahren das Thema meiner Arbeiten, ebenso wie der Arbeiten einiger meiner Schüler.

¹⁾ W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 2. Aufl., S. 48—71.

²⁾ Diese Berichte 30, 387.

Ich hatte mir vorgenommen, die ausführliche Publication des ganzen gesammelten Materials so lange aufzuschieben, bis die mich interessirenden Fragen genügend aufgeklärt wären, und ich glaubte, dass das jährliche Erscheinen kurzer Mittheilungen in den Berichten und hauptsächlich in den Protocollen der chem. Abth. der Mosc. Gesell. der Freunde der Naturwissenschaften, welche im Journ. der Russ. Ph.-Chem. Gesell. veröffentlicht werden, uns eine genügende Garantie liefern würde, um unsere Arbeiten ruhig fortsetzen zu können. So war es auch bis zum Erscheinen von Zelinsky's Publicationen.

Es ist leicht, sich zu überzeugen, dass Zelinsky's frühere Arbeiten die cyclischen Verbindungen nicht berührten. Denn die Andeutungen, welche er in seiner Abhandlung: »Ueber die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren und Dimethylpimelinsäuren« macht, kann man nicht als eine Untersuchung betrachten.

In dieser Abhandlung finden wir nur Folgendes ¹⁾: »Bei wiederholter Destillation der beiden Dimethyladipinsäuren wird die Bildung kleiner Mengen einer öligen Substanz mit dem oben erwähnten Geruche (Mentholgeruch) bemerkbar. Höchst wahrscheinlich ist diese ölige Substanz nichts anderes als das Dimethylpentamethylenketon.« Dem könnte Zelinsky noch hinzufügen die von ihm auf der russischen Naturforscher-Versammlung gemachte kleine Mittheilung über die Identität der Korksäure mit einer der Dimethyladipinsäuren. Dabei äusserte er die Meinung, dass Suberon nichts anderes als symmetrisches Dimethylpentamethylenketon sei ²⁾. Dies war Alles, was Zelinsky vor seiner Uebersiedelung in das Mosc. Univers.-Laboratorium betreffs der cyclischen Verbindungen publicirt hatte. —

Es ist uns schmeichelhaft, dass Zelinsky dem Gebiet, worin wir arbeiteten, seine Thätigkeit zugewendet hat; aber dabei wäre es erlaubt zu wünschen, dass er in seinen Mittheilungen in richtigem Maasse darauf aufmerksam machte, was vor ihm in dem Laboratorium gethan wurde, in welchem er jetzt arbeitet. Die Resultate unserer Untersuchungen sowie die verschiedenen Schlussfolgerungen wurden ausführlich genug in den Sitzungen mitgetheilt.

In seiner Abhandlung: »Versuch einer Synthese von Naphtenen« ³⁾ sagt Zelinsky: »Ich zweifle nicht daran, dass dieses synthetische Dimethylhexamethylen identisch ist mit dem sogenannten α -Octonaphten von Markownikoff« und citirt dabei meine erste Arbeit über die Naphtene, welche im Jahre 1889 publicirt wurde, obwohl ich schon im Jahre 1892 das Octonaphten als *m*-Dimethylhexamethylen bezeichnete ⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte 24, 4001.

²⁾ Journ. russ. chem. Ges. 1890, 78.

³⁾ Diese Berichte 28, 782.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 569.

und auch später in der Abhandlung: »Ueber die Derivate des Octonaphtens 1.3«¹⁾ dieselbe Meinung äusserte.

Beim Vergleich des spec. Gew. seines Kohlenwasserstoffes $0.7688 \frac{19^{\circ}}{0^{\circ}}$ mit den von mir gefundenen citirt er meinen früher gefundenen Werth $D \frac{17^{\circ}}{17^{\circ}} = 0.7582$ und schliesst daraus, dass sein Product vollkommen rein war, während das meinige Beimischungen enthielt.

Ich habe aber später für eine sorgfältig gereinigte Substanz $D \frac{0^{\circ}}{0^{\circ}} = 0.7714$ angegeben, einen Werth, der dem von Zelinsky gefundenen sehr nahe steht²⁾. Zelinsky erhielt seinen Kohlenwasserstoff mittels Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur, d. h. bei Bedingungen, die Zweifel erwecken, ob er wirklich »ein völlig einheitliches reines Präparat« hatte. Bei der Reduction von $C_8H_{15}J$ mit dem Zink-Kupfer-Paar habe ich 1.3 Dimethylhexanaphten erhalten, welches bei 118 bis 119^o siedete (B = 738 mm) und $D \frac{0^{\circ}}{0^{\circ}} = 0.7733$, $D \frac{20^{\circ}}{0^{\circ}} = 0.7587$ besass.

In seiner letzten Arbeit³⁾ citirt Zelinsky Kijner's Artikel⁴⁾, ohne irgend eine Erwähnung von dessen Inhalt zu machen. In diesem Artikel führt aber Kijner ausführlich die Eigenschaften des Hexahydrobenzols an und kommt dabei zu dem Schlusse, zu dem Zelinsky erst jetzt gelangt, dass dieses »Hexahydrobenzol« mit Methylpentamethylen identisch sei. Kijner fügt hinzu, dass er die Absicht habe, seine Folgerungen noch durch neue Untersuchungen zu bestätigen, und am $\frac{5}{17}$. Februar, in der Sitzung der Chemischen Abtheilung, hat er über solche berichtet⁵⁾. In seiner letzten Mittheilung über die Hexamethylenreihe führt Zelinsky beinahe dieselben Auseinandersetzungen an und kommt natürlicher Weise zu demselben Schlusse. — In dem Artikel: »Zur Kenntniss des Hexamethylens«⁶⁾ weist Zelinsky darauf hin, dass das spec. Gew. »gerade eine wichtige Constante zur Klärung der Frage über die chemische Natur« der Poly-

1) Journ. russ. chem. Ges. 27, 2 (II). Vergleiche auch diese Berichte 20, 1850.

2) Journ. f. prakt. Chem. 45, 569.

3) Diese Berichte 30, 387. 4) Journ. russ. chem. Ges. 1894, 375.

5) Wir entnehmen dem Protocoll Folgendes: »Zur Mittheilung von Markownikoff macht Kijner eine kurze Bemerkung über die Eigenschaften des von Markownikoff beschriebenen Kohlenwasserstoffes, welche denjenigen des Hexahydrobenzols sehr nahe kommen. Diese Thatsachen bestätigen die Ansicht des Verfassers über die Identität des Hexahydrobenzols mit Methylpentamethylen. 6) Diese Berichte 28, 1022.

methylenkohlenwasserstoffe sei. Aber wenn er dieser Constante eine so grosse Bedeutung zuschreibt, was wirklich ganz richtig ist, so hätte er darauf hinweisen sollen, dass dies im Moskauer Laboratorium schon längst in Rücksicht genommen war; es wurde darüber wiederholt in den Sitzungen der chemischen Abtheilung gesprochen im Beisein Zelinsky's. Deshalb wird immer bei der Untersuchung flüssiger Körper das spec. Gew. genau bestimmt¹⁾ u. s. w.

In wie weit es wünschenswerth sei, dass in einem und demselben Laboratorium dasselbe Thema bearbeitet wird, beweist Zelinsky's letzte Publication, welche er etwa eine Woche später an die »Berichte« richtete, als ich in Moskau die Resultate, zu welchem ich nach derselben Methode gekommen bin, mitgetheilt habe¹⁾.

Moskau, $\frac{2.}{14.}$ April.

220. W. Markownikoff: Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf einige cyclische Verbindungen bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 20. April.)

Seit Berthelot's klassischen Untersuchungen über die reducirende Wirkung von Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur ist diese Methode wiederholt zur Hydrogenisation aromatischer Verbindungen benutzt worden. Ueber diese Reaction war man zu folgenden Anschauungen gekommen.

In den neuen, mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure gebildeten Substanzen behalten die Kohlenstoffatome denselben gegenseitigen Zusammenhang, den sie in der Muttersubstanz besaßen, d. h. es tritt bei der Reaction keine Verschiebung der Kohlenstoffatome oder Isomerisation ein. Bei der Hydrogenisation der aromatischen Kohlenwasserstoffe resp. Phenole u. a. werden immer Moleküle gebildet mit derselben Zahl von Kohlenstoffatomen wie in der Muttersubstanz. Der ganze Mechanismus der Reaction wurde als eine einfache Addition von Wasserstoffatomen zu dem aromatischen Kern betrachtet, und die Reduction von gesättigten cyclischen Alkoholen resp. Jodiden als einfacher Ersatz des Hydroxyls resp. Jods durch Wasserstoff. Diese Ideen sind klar durch die Benennungen ausgedrückt wie: Hexahydrobenzol, Hexahydrotoluol, Tetrahydroterpen u. s. w. Es wurde vor-

¹⁾ Vergleiche z. B. Berkenheim, diese Berichte 25, 698.

²⁾ Zelinsky's Artikel hat kein Datum. Er ist von der Redaction mit $\frac{13.}{25.}$ Februar datirt.