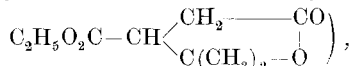


dehyd¹⁰³), Crotonaldehyd¹⁰³) und Asarylaldehyd¹⁰⁴) Pinakolin¹⁰⁵) (Bildung von Pentamethyläthanol aus Methylmagnesiumjodid, Michlers Keton¹⁰⁶), Carvon¹⁰⁷) (Bildung von Methylcarveol), Benzyliden-campher¹⁰⁸) (Bildung von Diphenylcamphomethanen), Aldole¹⁰⁹) (Darstellung von β -Glykolen), p-Methylcyclohexanon¹¹⁰) und Methyläthylketon¹¹¹). Von Säurederivaten seinen angeführt Buttersäurelacton¹¹²) (Bildung von unsymmetrischem Dimethylbernsteinsäureglykol), die Halogenfettsäureester¹¹³) (Bildung von halogenierten Carbinolen usw.), Äthoxyessigsäureester¹¹⁴), Opiansäure¹¹⁴) (Bildung von Alkylmekoninen), Lävulinsäureester¹¹⁵) (Bildung von Bernsteinsäurepinakon), Dialkylaminobenzoylbenzoesäureester¹¹⁶) (Bildung von Furan-derivaten), Acetylbernsteinsäureester¹¹⁷) (bildet mit Methylmagnesiumjodid Terebinsäureäthylester



β -Acetylglutarsäureester¹¹⁸)), (bildet analog Terpenylsäureester), Brenzschleimsäureester¹¹⁹) (Bildung von Carbinolen der Furanreihe), d-Glucosäure und Galaktonsäure¹²⁰) (Bildung von 1,1-Diphenylhexiten), α -Methylzimtsäureester¹²¹). Von Umsetzungen mit Triphenylmethylhaloiden sind zu erwähnen: Herstellung von Tetraphenylmethan aus dem Bromid mittels der Phenylmagnesiumsalze¹²²), von Tetraphenyläthan¹²³), von Triphenylpropan¹²³), sowie von Triphenylessigsäure¹²⁴) aus Triphenylmethylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd. Die Halogenmagnesiumalkoholate R. O. Mg. Cl wurden in schwierigen Fällen zum Verestern von Alkoholen und Phenolen benutzt¹²⁵).

¹⁰³) J. Reif, Berl. Berichte **39**, 1603.

¹⁰⁴) Berl. Berichte **39**, 1218.

¹⁰⁵) L. Henry, Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 20.

¹⁰⁶) M. Freund u. F. Mayer, Berl. Berichte **39**, 117.

¹⁰⁷) H. Rupe u. K. Lichtenhan, Berl. Berichte **39**, 1119, und A. Klages u. F. Sommer a. a. O. **39**, 2306.

¹⁰⁸) Haller u. Bauer, Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 971.

¹⁰⁹) A. Franke u. M. Kohn, Monatshefte f. Chem. **27**, 1097.

¹¹⁰) Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 438.

¹¹¹) Chem. Zentralbl. 1906, II, 311.

¹¹²) L. Henry, Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 1221.

¹¹³) Chem. Zentralbl. 1906, II, 1179; Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 1023; die Einwirkung von Magnesium auf Bromisobuttersäureester führt zu Tetramethylacetessigester; vgl. Chem. Zentralbl. 1906, II, 316 u. 317.

¹¹⁴) Ann. Chim. et Phys. **9**, 484.

¹¹⁵) Berl. Berichte **39**, 897.

¹¹⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 496.

¹¹⁷) Compt. d. r. Acad. d. sciences **143**, 237.

¹¹⁸) Proc. Chem. Soc. **22**, 307.

¹¹⁹) Am. Chem. J. **35**, 68.

¹²⁰) Berl. Berichte **39**, 1361, 2823, 2827.

¹²¹) Am. Chem. J. **36**, 529.

¹²²) M. Freund, Berl. Berichte **39**, 2237; vgl. Gomburg u. Cone, Berl. Berichte **39**, 2237.

¹²³) Berl. Berichte **39**, 2957.

¹²⁴) Schmidlin, Berl. Berichte **39**, 628; vgl. a. a. O. 4184ff.

¹²⁵) Vgl. J. Houben, Berl. Berichte **39**, 1736.

Pinenhydrochlorid kann über die Methylmagnesiumverbindung in Borneol bzw. Bornylacetat verwandelt werden¹²⁶). Phenylbenzylfluoren entsteht aus Phenylchlorfluoren und Benzylmagnesiumchlorid¹²⁷). Gemischte Sulfide (neben Thiophenolen) werden erhalten durch Umsetzung von Organomagnesiumsalzen mit Disulfiden¹²⁸).

Von stickstoffhaltigen Stoffen, die der Grignard'schen Reaktion unterworfen wurden, wären zu zitieren Aminosäureester¹²⁹), Imide¹³⁰) (Bildung von Isoindolinonen), Iminoester und -chloride¹³¹) (Bildung von Anilen), ungesättigte Nitrile¹³²), Äthoxymethylenanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CH}.\text{OC}_2\text{H}_5$ ¹³³) (Bildung von Aldehyden bzw. von deren Anilinanhydroverbindungen), Indolenine¹³⁴) (polymerisierende Wirkung), Isorosindon¹³⁵) und Cotarnin¹³⁶). Einigen weiteren Grignard'schen Reaktionen werden wir noch später begegnen. (Schluß folgt.)

Über die quantitative Bestimmung von Amido- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe.

Von CARL G. SCHWALBE, Darmstadt.

In einem gleichbetitelten Aufsatz hat Bucherer¹) die Wertbestimmung von Zwischenprodukten mittels p-Nitrodiazoniumchloridlösung besprochen. Zur Herstellung dieser Diazolösung hat er die Verwendung nitritfreier Nitrosaminpaste empfohlen und ihre Bereitung durch Auswaschen mit Kochsalzlösung angedeutet. Ich möchte im folgenden seine Angaben in einigen Punkten ergänzen, da auch ich die Anwendung dieser Diazolösung zur Wertbestimmung für außerordentlich zweckmäßig halte und für mich wohl die gründlichste Erfahrung bezüglich der Bereitung dieser nitritfreien Nitrosaminpaste ein Anspruch nehmen darf, da ich selbst sie vor langen Jahren — 1897 — zuerst im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (Rhein) dargestellt und in Verwendung genommen habe.

Der sehr einfache Prozeß des Auswaschens von Nitrosaminrotpaste mit gesättigter Kochsalzlösung kann nämlich ohne Beachtung gewisser Vorichtsmaßregeln zu einem Mißerfolg führen. Hat man eine technische Nitrosaminrotpaste des Han-

¹²⁶) Berl. Berichte **39**, 1700; über die Reaktion mit Limonennitrosochlorid vgl. J. chem. soc. **22**, 162.

¹²⁷) Gomburg u. Cone, Berl. Berichte **39**, 2957.

¹²⁸) Vgl. Bll. Soc. chim. Paris **35**, 166.

¹²⁹) Berl. Berichte **39**, 810, 4344.

¹³⁰) Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 430.

¹³¹) Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 711.

¹³²) Am. Chem. J. **35**, 386.

¹³³) J. chem. soc. **89**, 273.

¹³⁴) Chem. Zentralbl. 1907, I, 111.

¹³⁵) Berl. Berichte **39**, 2653.

¹³⁶) Berl. Berichte **39**, 2219.

¹) Diese Z. **20**, 877 (1907).

des (Badische Anilin- und Sodafabrik) zur Verfügung, so muß man das Produkt möglichst sorgfältig absaugen, besser noch abpressen, den Saug- oder Preßkuchen mit gesättigter Kochsalzlösung anreiben, wiederum absaugen oder abpressen und nach abermaligem Anreiben mit Kochsalzlösung bei mäßiger Wärme (20 bis 30°) einige Tage stehen lassen, besser noch 24 Stunden rühren. Die Paste erstarrt nämlich häufig zu einem harten Kuchen, dessen Verteilung in Pastenform Schwierigkeiten macht; jedenfalls tut man gut, die Einstellung der Paste erst vorzunehmen, nachdem dieser anscheinende Hydrationsvorgang beendet ist.

Hat man Nitrosaminhandelspaste nicht zur Verfügung, so kann man sich das Isodiazotat leicht durch Eingießen von p-Nitrodiazoniumchlorid in Natronlauge, die man mit Kochsalzlösung verdünnt hat, bereiten. Es ist vorteilhaft, auf möglichst tiefe Temperaturen zu kühlen, denn man kommt dann mit einem geringen Überschuß an Natronlauge aus, kann also auch das Auswaschen des Niederschlages abkürzen, diesen leichter natronlaugefrei erhalten. Das bei Tiefkühlung bereitete Isodiazotat fällt in einer sehr leicht filtrierbaren Form als grobkristallinisches, sandiges, braunrotes Pulver nieder. Doch läßt es sich kaum zur gleichmäßigen Paste anrühren, da der schwere Niederschlag sehr rasch in der Kochsalzlösung sich am Gefäßboden absetzt. Rührt man jedoch die braunrote Modifikation einige Zeit mit lauwarmer Kochsalzlösung, so entsteht bald die bekannte gelbe Modifikation, die sehr lange als gleichmäßige Paste aufbewahrt werden kann. Die von Bucherer bei der Umsetzung der Paste mit Salzsäure angegebenen Volumenverhältnisse sind genau zu beachten. Eine Vermehrung des Wasservolumens verlängert die Zeit der Umsetzung ganz bedeutend, jedoch nur bei der nitritfreien Paste, während die nitritthaltige Paste fast momentan auch bei größeren Wassermengen umgesetzt wird. Die Temperatur wird zweckmäßig zwischen 10 und 20° gehalten; unterhalb 10° geht die Umsetzung sehr langsam vor sich. Bei der nitritfreien Paste kann man fast mit der theoretischen Menge Salzsäure (2 Mol.) auskommen, wenn man die Konzentration noch weiter erhöht. Es ist also die Bereitung von Diazolösungen mit sehr wenig freier Salzsäure möglich. Nach Zusatz der Salzsäure wartet man mit dem Abfiltrieren besser, nicht wie, Bucherer angibt, $\frac{1}{4}$ Stunde, sondern mindestens 1 Stunde. Man hat dann den Vorteil, daß die abfiltrierte Diazolösung bei Aufbewahrung in Eis und im Dunkeln eine Woche lang konstanten Titer zeigt. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß innerhalb der ersten Stunde nach erfolgter Umsetzung der Titer der Lösung zunächst etwas abnimmt. Vermutlich kuppelt anfangs gelöste Diazoamidoverbindung mit β -Naphthol. Hat sich aber die Diazoamidoverbindung erst einmal völlig abgeschieden — und dies ist nach etwa einer Stunde der Fall —, so beeinflusst sie den Titer nicht mehr.

Die von Bucherer empfohlene Diazotierungsvorschrift setzt ein sorgfältig titriertes Natriumnitrit voraus; ein geringer Mangel an salpetriger Säure leitet aber die reichliche Bildung von Diazoamidoverbindung ein. Ich halte daher die Verwen-

dung der theoretischen Nitritmenge für etwas heikel. An anderer Stelle²⁾ habe ich eine Zusammenstellung sämtlicher in der Technik verwendeten Diazotierungsvorschriften für p-Nitranilin gegeben und die gegebenen Mengenverhältnisse auf Moleküle umgerechnet. Es ergab sich, daß die neueren Vorschriften $2\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure und etwa 1,02 Mol. Nitrit angeben. Ich benutze seit Jahren mit bestem Erfolg eine Vorschrift, die sowohl von den Höchster Farbwerken³⁾, wie in ganz ähnlicher Form auch von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld empfohlen worden ist: 14 g p-Nitranilin werden in 60 ccm kochendem Wasser und 22 ccm Salzsäure (35%ige) gelöst, unter gutem Rühren — am besten durch Schütteln unter einem Wasserstrahl abgekühlt, 100—150 g Eis in fein zerklopftem Zustande eingetragen und 26 ccm einer Nitritlösung von 290 g im Liter auf einmal unter heftigem Umschütteln hinzugegeben. Fast noch sicherer ist es, das Nitrit auf einmal in fester Form einzutragen. Wesentlich ist die Bildung eines feinen, gleichmäßig verteilten Breies von p-Nitranilinchlorhydrat durch heftiges Schütteln und rasches Kühlen, ferner die unverzügliche Zugabe von Eis und Nitrit. Wartet man auch nur einige Minuten, so ist der Brei von Chlorhydrat so grobkristallinisch, daß die Diazotierung mißlingen kann. Alle Ingredienzien sind also vorher abzuwägen.

Derartige Diazolösungen sind jedoch nicht völlig frei von salpetriger Säure. Die im Vakuum bereiteten Präparate Azophorrot PN (Höchstes Farbwerke) und Nitrazol C (Cassella) u. a. m. sind daher vorzuziehen, da man aus ihnen durch bloßes Lösen eine allerdings verhältnismäßig salzreiche Diazolösung erhält. In der Haltbarkeit ist aber die Nitrosaminrotpaste den genannten Präparaten überlegen, sofern sie in gut geschlossenen Gefäßen bewahrt wird.

Rechte der Angestellten an der Erfindung.

Von L. MAX WOHLGEMUTH, Essen-Ruhr.

(Eingeg. d. 4./6. 1907.)

In Heft 21 dieser Zeitschrift¹⁾ bespricht Herr Rechtsanwalt Dr. H. Jacobson im Anschlusse an die bekannte Broschüre von Bolze die Rechte der Angestellten und Arbeiter an den Erfindungen ihres Etablissements. Im Gegensatz zu Bolze, der vom Patentgesetze ausgeht, ist Jacobson der Ansicht, daß „sich tatsächlich aus anderen Satzungen auch die Rechtssätze über das Erfinderrecht ableiten lassen“. Zu dieser Ansicht kann ich mich nach den etwas kurzen Ausführungen Jacobsons nicht bekennen — und mit mir wahrscheinlich viele Kollegen —, ich möchte mich viel eher noch den Ausführungen Ephraims²⁾ anschließen, daß nämlich, „wenn man wirklich den

²⁾ Z. Farb.- u. Textilchem. 4, 433—438 [1905].

³⁾ Kurzer Ratgeber S. 142.

¹⁾ Diese Z. 20, 888—890 (1907).

²⁾ Z. f. Industrierecht 1, 194 (1906).