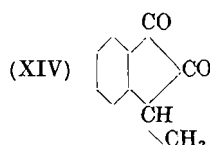
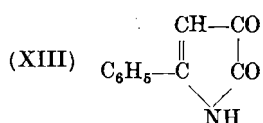
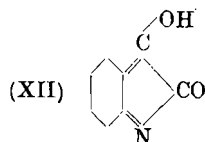
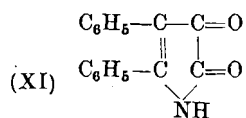


O-Isatinsilber gibt mit Methyljodid O-Methylisatin. Die Aufnahme der Benzoylgruppe am Sauerstoff führt dagegen nicht zu einer begünstigten Verbindung. Infolgedessen tritt bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf O-Isatinsilber eine sekundäre Reaktion ein; die Benzoylgruppe geht in Benzoesäure über, Wasserstoff tritt an den Isatinrest, es bildet sich Isatin zurück. Für das N-Silbersalz ist die gleiche Reaktion, Hinüberschieben des Benzoylrestes nach dem Sauerstoff und sekundäre Bildung von Isatin nur untergeordnet, bevorzugt dagegen die Addition an den β -Sauerstoff, worauf auch hier sekundäre Reaktion erfolgt unter Isatolbildung, da dieses keine Neigung zur Bildung einer Benzoylverbindung zeigt.

Auch für nahe verwandte Verhältnisse lassen sich verschiedene Schlußfolgerungen ziehen.

R u h e m a n n hat Diketodiphenyl-pyrrolin XI dargestellt, welches dem Isatin in der Formel ähnlich ist, tiefrote Nadeln bildet



und ein blaues Alkalisalz gibt. Er zieht nun folgende Schlußfolgerung. Da sich aus den Arbeiten A. v. B a e y e r s ergibt, daß die Fähigkeit, violette oder blaue Alkalisalze zu bilden, nur dann erhalten bleibt, wenn der Sauerstoff der α -Ketongruppe durch einen zweiwertigen Rest ersetzt ist, nicht aber, wenn der Ersatz am β -Kohlenstoff vor sich gegangen ist, so bildet sich bei der Salzbildung eine o-chinoide Form, (XII), von der sich die Salze ableiten. Sehr ähnlich in den Eigenschaften ist ferner das 5-Phenyl-2.3-diketopyrrolin (XIII) von M u m m und M ü n c h m e y e r und das 3-Methyl-1.2-indandion (XIV) von v. B r a u n und Derivate.

Da die o-chinoide Schreibweise der Isatinsalze (XII) nicht verschieden sein kann von der Formel der Isatolsalze, so ist die ganze Ausführung R u h e m a n n s hinfällig. Die Blaufärbung der Salze tritt eben nur dann ein, wenn die Imidogruppe Salze bildet, wie beim α -Isoäthylloxim. Es muß also auch für die Pyrrolinderivate angenommen werden, daß ihre Salze Stickstoffsalze sind.

Auch für die von v. B r a u n aufgefundenen Fälle darf dieselbe Erklärung angenommen und dem Wasserstoff am Kohlenstoff die saure Funktion zugeschrieben werden. Nach vielen Beobachtungen muß angenommen werden, daß die Ähnlichkeiten in den Ringsystemen und Typen, ihren Reaktionen und Farbenercheinungen, selbst dann vorhanden sind, wenn ein Atom durch ein anderes bei sonst gleichen Verhältnissen ersetzt ist. So sei nur hingewiesen auf die Verwandtschaft von Triphenylmethyl- und Diphenylstickstoff, von Oxonium-, Thiazonium- und Phenylphenazoniumverbindungen. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß in dem fünfgliedrigen Ringsystem die beiden orthoständigen Ketongruppen dem benachbarten Wasserstoff die sauren Eigenschaften verleihen, auch wenn derselbe an Kohlenstoff gebunden ist. Das goldgelbe 1.2-Indandion, dessen Färbung durch Eintritt einer Methylgruppe bis zu Rot vertieft wird, löst sich in Soda oder Alkali ohne Überschuß mit blauer Farbe unter Bildung eines C-Salzes, mit mehr Alkali dagegen farblos, offenbar unter Entstehung eines den Isatinlactimsalzen entsprechenden Salzes. Die Annahme von Kohlenstoffsalzen ist namentlich infolge der Anschauungen von M i c h a e l, sowie N e f u. a. über die Salzbildung des Nitroäthans in Mißkredit geraten, später aber doch noch in einzelnen Fällen angenommen worden, so von C l a i s e n und E w a n für das violette Salz des Oxalylidibenzylketons. Nach den Untersuchungen von S c h l e n k über Triphenylmethylnatrium, sowie den Additionsprodukten von Natrium an doppelte Kohlenstoffbindungen, wobei immer gefärbte Produkte entstehen, kann die Existenz von Kohlenstoffsalzen nicht mehr in Zweifel gezogen werden.

Man wird also in Zukunft als Grund des Auftretens von Farbigkeit oder starker Farbvertiefung bei der Salzbildung nicht nur konstitutive Veränderungen und Komplexsalzbildung, sondern auch Entstehung von Stickstoff- oder Kohlenstoffmetallverbindungen in Betracht ziehen müssen. [A. 150.]

Ein Schwefelwasserstoffentwickler für mehrere Zapfstellen.

Von Prof. E. RUPP.

(Eingeg. 11./10. 1916.)

An Laboratoriumsapparaten zur Erzeugung größerer Schwefelwasserstoffmengen aus Schwefeleisen und Salzsäure ist kein Mangel.

Einige neuere Typen sind auch durchaus vollkommen in Hinsicht auf Säureausnutzung und Beschickungsarbeit. Leider weisen aber gerade diese Modelle eine Mehrzahl unter direktem Gasdruck stehender Tuben auf. Deren von einer oder gar mehreren Glasröhren durchzogene und versteifte Verschlüsse dauernd schwefelwasserstoffdicht zu halten, ist in praxi durchaus nicht so einfach. Dasselbe trifft auf Apparate mit Flanschverschlüssen und Dichtungsringen zu. Die größere Säureökonomie dieser Apparate wird dadurch mehr oder weniger illusorisch, so daß erfahrungsgemäß nicht selten auf einen möglichst einfachen Typ zurückgegriffen wird. Ein solcher ist der Zweiflaschenentwickler, der den großen Vorzug hat, nur einen unter direktem Gasdruck stehenden Auslaß zu besitzen. Eine gewisse Schwierigkeit bietet nur die Bereitung einer hohlräumigen Lager-schicht für das Schwefeleisen zur Aufnahme nachentwickelter Schwefelwasserstoffmengen. Das übliche Kieselsteinlager ist zu dicht und verschlammte leicht. Zweckentsprechender befanden wir in mehr-jährigem Versuche eine Unterschicht von G u t t m a n n s c h e n Lochkugeln. Gelegentlich sacken jedoch kleinere Schwefeleisenstücke durch und verursachen

eine unerwünschte Nachentwicklung von Schwefelwasserstoff. Voll befriedigend erwies sich eine Einschnürung und doppelte Tubulierung der Schwefeleisenflasche nach nebenstehender Skizze.

Der Schnürboden wird mit einer gelochten Bleischeibe¹⁾ belegt, und die Oberkammer mit Schwefeleisen angefüllt (ca. 8 kg). Die tubulierte Fußkammer dient zur Aufnahme nachentwickelten Gases. Da dessen Volumen nicht groß zu sein pflegt, genügt die Größe eines Kippunterteiles. Der hierauf entfallende Säureverlust ist also nicht bedeutend.

Für die Säureflasche ist ein um ca. 50 cm überhöhter Standort vorzusehen. Als Füllung dient mit gleichen Teilen Wasser verdünnte rohe Salzsäure, deren Volumen den Rauminhalt der beschickten Schwefeleisenflasche nicht übersteigen soll (Strichmarke).

Als Waschgefäß empfiehlt sich eine stopfenfreie, geblasene Flasche, die mit Gasschlauchstücken zwischen Entwickler und Fernleitung geschaltet wird²⁾. Als Ligatur legt man über die Schlauchenden Spiraldrahttringe. Die Waschflasche wird in einem Drahtkorb an die Wand gehängt.

Dieser einfache Apparat ist leicht dauernd dicht zu halten. Eine Aufstellung unter Abzug ist unnötig. Große Bequemlichkeit bietet die Unterbringung in einem geräumigen flachen Spülbecken³⁾. Den Wasserkran versieht man mit dicht über die Entwicklerflasche einstellbarem Gelenkarm, so daß das Schwefeleisen nach jedem Säureablaß kräftig abgebraust werden kann. Man spart sich dadurch Generalreinigungen und bewahrt den Schwefeleisenstücken eine schlammfreie, gut reaktionsfähige Oberfläche.

Die Verbindung zwischen Niveauflasche und Entwickler wird bei der Spülung nicht gelöst. Betreffende Tubenstopfen können also durch Drahtligaturen gesichert werden.

Die Entwicklerflasche ist bei Warmbrunn, Quilitz & Co. Berlin NW 40, erhältlich. [A. 154.]

¹⁾ Durchmesser ca. 5 cm, Weite der Perforationen 4–5 mm Scheibenrand wellig gezackt. Zur Einbringung durch den Flaschenhals wird die Scheibe etwas durchgebogen, auf ihrem Lager mit einem Holzstab wieder flach gedrückt.

²⁾ Scheint eine Abschlußmöglichkeit zwischen Leitung und Entwickler wünschenswert, so legt man an Stelle des Rohrwinkels einen Glashahn ein.

³⁾ Zum Beispiel Photographische Wanne 60 : 50 : 15 (Charlottenburger Steinzeugwerke) mit Holzlatenrost.

