Mit diesen Untersuchungen war die Brauchbarkeit der Kaliumpermanganatmethode zur Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe direkt in Rohöltraktionen bewiesen, und die auf diese Weise gewonnenen Analysen aromatischer Kohlenwasserstoffe zeigten die bisher unbekannte Tatsache einer grundsätzlichen Übereinstimmung zwischen Steinkohlenteer- und Erdölxylolen in bezug auf die Zusammensetzung ihrer Isomeren. [A. 163.]

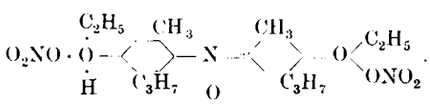
Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenoläther.

Von Kurt H. Meyer, München.

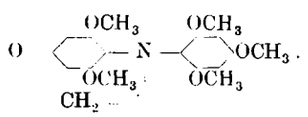
(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung zu Würzburg.)

(Eingeg. 7./8. 1919.)

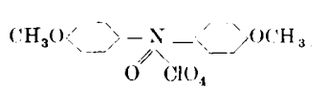
Vor mehreren Jahren habe ich in verschiedenen Arbeiten die Phenoläther in ihrer Reaktionsfähigkeit mit den freien Phenolen verglichen. Im Anschluß hieran habe ich zusammen mit Herrn Gottlieb-Billroth auch die Nitrierung der Phenoläther untersucht. Schon Cahours hat im Jahre 1850 beobachtet[1]), daß beim Behandeln des Anisols mit Salpetersäure eine eigentümliche, tief blauschwarze Farbe auftritt. Wir haben nun auch bei den meisten anderen Phenoläthern intensive, rote, blaue oder grüne Farben beobachten können, die offenbar das Anzeichen für die Bildung ganz bestimmter, von den Nitroverbindungen verschiedener Körper waren. Zwei Farbsalze, die hierher gehören, sind bereits beschrieben: ein blaues Farbsalz wurde von Decker und Solonina[2]) aus Thymoläthyläther mit Salpetersäure erhalten, das sie folgendermaßen formulieren:



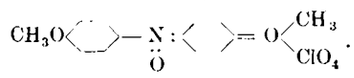
Ferner wurde ein Salz aus Phloroglucintrimethyläther von Jobst und Hesse[3]) beschrieben, dem von Mannich[4]) die Formel eines Salzes der folgenden Base beigelegt wurde:



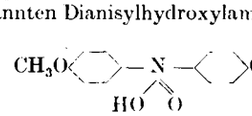
Durch Behandeln der tieffarbigen Lösungen, die man beim Nitrieren der verschiedensten Phenoläther mit Salpetersäure erhält, mit wässeriger Überchlorsäure konnten wir gut krystallisierte tieffarbige Perchlorate erhalten, z. B. ein violettes Salz aus Anisol, ein tiefgrünes aus Resorcindimethyläther usw. Analyse, sowie die quantitative Titration, ferner die Reduktion zu Diphenylaminderivaten lassen keinen Zweifel, daß nur folgende zwei Formeln in Betracht kommen:



und

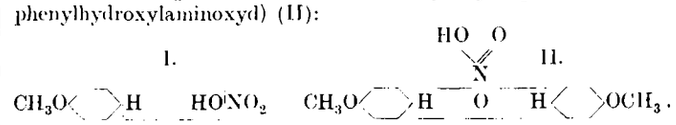


Wir geben der letzteren Formel wegen der intensiven Farben der Salze den Vorzug. In jedem Falle leiten sich die Salze ab von dem noch unbekannten Dianisylhydroxylaminoxyd (Dianisylsalpetersäure):

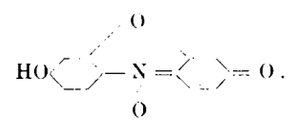


Trotz vieler Versuche haben wir die freie Dianisylsalpetersäure bis jetzt nicht erhalten können, vielmehr entstand bei allen Bedingungen, unter denen man sie hätte erwarten sollen, stets ein prächtig krystallisierter Körper von der Farbe des Naturkupfers C. Derselbe erwies sich als das Dianisylstickstoffoxyd, also eine der noch wenig untersuchten Verbindungen mit vierwertigem Stickstoff, deren Grundkörper, das Diphenylstickstoffoxyd, von Wieland und Offenbächer[5]) dargestellt worden ist. Das Dianisylstickstoffoxyd läßt sich einerseits leicht zum Dianisylamin reduzieren, andererseits zu den chinoiden Derivaten der Dianisylsalpetersäure oxydieren.

Offenbar konkurrieren bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenoläther zwei Reaktionen miteinander, die Nitrierung (I) und die Bildung von Derivaten der Diphenylsalpetersäure (Diphenylhydroxylaminoxyd) (II):



und je nach der Konstitution des Äthers, wohl auch nach den Bedingungen der Nitrierung überwiegt die eine oder andere Reaktion. Die Phenoläther unterscheiden sich somit in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure durchaus von den übrigen aromatischen Verbindungen, bei denen die Bildung von Derivaten der Diphenylsalpetersäure bis jetzt nicht gefunden worden ist. Nur beim Resorcin ist durch Nitrierung eine ähnliche Verbindung, das Resazurin, erhalten worden:



Die merkwürdige Reaktion findet sich also bei Phenoläthern und bei einem freien Phenol, eine Tatsache, die ganz im Einklang steht mit meinen früheren Arbeiten, in denen gezeigt ist, daß Phenole und Phenoläther in ihrem chemischen Verhalten sich sehr nahe stehen. [A. 161.]

Soll das Chlorcalciumrohr des Kaliapparates nur mit Chlorcalcium oder auch mit Natronkalk gefüllt werden?

Von J. Friedrichs.

(Mitteilung aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs, G. m. b. H., Stützerbach, Thür.)

(Eingeg. 20./10.)

Wenig Beachtung wird dem Chlorcalciumrohr des Kaliapparates geschenkt. Da die Einhaltung bestimmter Dimensionen bedeutungslos erscheint, so werden mangels genauer Angaben diese Trockenrohre von den Fabriken in willkürlicher Größe hergestellt. Alle Vorschriften bestimmen die Füllung des Trockenrohres zur Hälfte mit Natronkalk, zur anderen Hälfte mit Chlorcalcium, indem sie damit einen doppelten Zweck verfolgen, erstens Absorption des Restes Kohlendioxyd, der von der Kalilauge nicht absorbiert worden ist, und zweitens Verhinderung von Feuchtigkeitsverlusten. Gegen die Füllung mit einem Absorptionsmittel für Kohlendioxyd wäre an und für sich nichts einzuwenden, wenn dem Chlorcalciumrohr eine Größe zugrunde liegen würde, die genügend Raum für das Chlorcalcium läßt. Das ist aber in der Regel nicht der Fall, und nur ausnahmsweise wird mehr als 1 g Chlorcalcium noch Platz finden. In den Versuchen[1]), die ich früher beschrieb, wurde der Nachweis erbracht, daß die guten Kaliapparate das Kohlendioxyd quantitativ absorbieren. Aus diesem Grunde erschien mir die Füllung mit Natronkalk damals bereits überflüssig. Es konnte höchstens der Einwand geltend gemacht werden, daß die Konzentration des Kohlendioxyds im angewandten Gasgemisch (90% CO_2 + 10% Luft) zu hoch gewesen ist. Um ihn zu entkräften, habe ich noch einige Versuche mit verdünnten Kohlendioxydgemischen ausgeführt und lasse diese Ergebnisse folgen.

Methode: Die den Untersuchungen zugrunde liegende Apparatur war im allgemeinen die gleiche, wie sie bei der Prüfung der Kaliapparate[1]) beschrieben wurde. Ein Kohlendioxyd-Luft-

[1]) Liebigs Ann. **74**, 299 [1850].
[2]) Ber. **35**, 3217 [1902].
[3]) Liebigs Ann. **199**, 47 [1879].
[4]) Ann. d. Pharm. **242**, 501 [1904].
[5]) Ber. **47**, 2111 [1914].
[1]) Zeitschrift für angew. Chem. **32**, 129 [1919].