

Von solchen ist auch die Einbeziehung anderer, in obigem Diagramm fehlender Substanzen zu erwarten.

Die Untersuchungen über Oxydation organischer Basen werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

252. Jakob Kunz: Ueber Einwirkung von Stickoxyden auf Quecksilberalphyle.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Auf Veranlassung von Prof. Bamberger, welcher unlängst¹⁾ die eigenthümliche Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf das Quecksilberdiphenyl entdeckt hat, wurden einige analoge Verbindungen in gleicher Richtung untersucht; nachstehend die Resultate, welche die allgemeinere Gültigkeit der beim Quecksilberdiphenyl beobachteten Reactionen¹⁾ darthun.

1. Verhalten des *p*-Ditolylquecksilbers.

a) Gegen N_2O_3 .

Eine auf -6° abgekühlte Lösung von 3.82 g der Quecksilberverbindung in 100 ccm Chloroform wurde direct mit 16.5 g einer kalten 10-procentigen Lösung von N_2O_3 in demselben Lösungsmittel vereinigt. Der fast momentan gebildete, weisse, krystallinische Niederschlag wurde nach einigem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit Chloroform und Wasser gewaschen.

Der Rückstand, aus Toluol umkrystallisirt, weisse Krystallschüppchen, unscharf bei $186-187^\circ$ schmelzend, erwies sich als Quecksilber-*p*-tolynitrat. Eine Probe desselben, mit warmer verdünnter Natronlauge aufgenommen, wurde durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in das entsprechende Chlorid übergeführt: Schmp. $232-233^\circ$.

Die beiden Flüssigkeiten, welche das ursprüngliche Filtrat bildeten, die farblose wässrige Schicht und die grüne Chloroformlösung, wurden von einander getrennt. Die wässrige Schicht enthielt *p*-Tolyl-diazoniumnitrat, erkannt durch Verwandlung in *p*-Toluolazo- β -naphtol. Schmp. $133-134^\circ$.

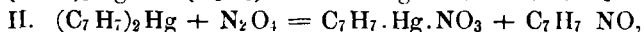
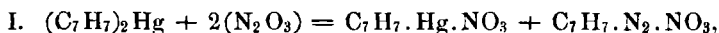
Die grüne, mit Calciumchlorid getrocknete Chloroformlösung wurde durch Destillation auf 5 ccm eingeengt, wobei der Destillationsrückstand zu farblosen Krystallen grösstentheils erstarrte, welche, von einer grünen Flüssigkeit durch Filtration getrennt, unverändertes Ausgangsmaterial darstellten.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 30, 506.

Das grüne Filtrat hinterliess nach raschem Verdunsten durch einen Luftstrom grünliche Krystalle, die nach Reinigung durch Dampfdestillation mit *p*-Nitrosotoluol völlig übereinstimmten. Schmp. 47–48°.

Die Ausbeute an Diazoniumnitrat betrug 51 pCt. der nach Gleichung I berechneten Menge, diejenige an Quecksilbertolylnitrat 61 pCt., diejenige an Nitrosotoluol war sehr gering.

Der beschriebene Vorgang lässt sich durch die beiden Gleichungen darstellen:



unter denen die erste dem Hauptvorgange entspricht, während die zweite nur eine begleitende Nebenreaction bezeichnet.

b) Gegen N_2O_4 .

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 3 g der Quecksilberverbindung in 100 ccm Chloroform wurde tropfenweise mit einer Lösung von 0.72 g N_2O_4 in 5 ccm Chloroform von derselben Temperatur versetzt. Das bald grasgrün sich färbende Gemisch liess keine Spur einer Diazoverbindung erkennen. Mit kaltem Wasser geschüttelt, lieferte dasselbe einen weissen Niederschlag von Quecksilbertolylnitrat, welcher von der grünen Chloroformlösung getrennt wurde. Letztere enthielt neben unverändertem Ausgangsmaterial erhebliche Mengen *p*-Nitrosotoluol.

Die Ausbeute an letzterem betrug 76 pCt., diejenige an Tolylquecksilbernitrat 85 pCt. der nach Gleichung II berechneten.

c) Gegen Stickoxyd.

Während reines Stickoxyd keinen Einfluss auf die Lösung der Quecksilberverbindung in Chloroform ausübte, begann dieselbe sofort Diazoreactionen zu zeigen und sich grün zu färben, sobald sie der gemeinsamen Einwirkung von Stickoxyd und Luft ausgesetzt wurde. Die hier erhaltenen Resultate stimmen mit denen unter Ia überein, mit der einzigen Ausnahme, dass hier das primär gebildete Nitrosotoluol durch weitere Einwirkung von NO in Diazoniumnitrat verwandelt wurde. Diese Bemerkung gilt auch für die folgenden Quecksilberverbindungen.

II. Verhalten des *o*-Ditolylquecksilbers.

a) Gegen N_2O_3 .

3.2 g einer auf –15° abgekühlten, 50-procentigen Lösung von N_2O_3 in Chloroform wurden tropfenweise zu einer auf –5° abgekühlten Lösung von 4 g *o*-Tolylquecksilber gefügt: Grünfärbung und Bildung eines weissen krystallinischen Niederschlags, welcher auf Zusatz von Wasser völlig in Lösung ging. Diese wässrige Flüssigkeit

enthielt das *o*-Tolyldiazoniumnitrat und *o*-Tolylquecksilbernitrat. Die erstere Verbindung, erkannt durch Ueberführung in *o*-Toluolazo- β -naphthol (Schmp. 131°) wurde in Form des Farbstoffes durch Behandlung mit siedendem Alkohol von der letzteren getrennt.

Die grüne Chloroformlösung enthielt neben *o*-Tolylquecksilbernitrat *o*-Nitrosotoluol (Schmp. 72°). Proben des *o*-Tolylquecksilbernitrates wurden jeweilen in das bei 145—146° schmelzende Chlorid verwandelt.

Die Ausbeute an *o*-Tolylquecksilbernitrat betrug 78.9 pCt., diejenige an *o*-Tolyldiazoniumnitrat = 66.7 pCt., diejenige an Nitrosotoluol sehr wenig.

Die bei diesem Versuch erzielten Resultate stimmen im Wesentlichen genau überein mit den bei der isomeren *p*-Verbindung gewonnenen; ebenso wirken N_2O_4 , NO und salpetrige Dämpfe nach denselben Gleichungen auf das *o*-Tolylquecksilber ein wie auf die entsprechende *p*-Verbindung, was aus folgender Angabe und der unter 1c gemachten Bemerkung hervorgeht.

b) Gegen N_2O_4 .

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 3 g der Quecksilberverbindung in 60 g Chloroform wurde mit einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1.2 g N_2O_4 in 12 g Chloroform versetzt. Fast momentane Grünfärbung und Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages von *o*-Tolylquecksilbernitrat, welcher von dem *o*-Nitrosotoluol leicht zu trennen war.

Das *o*-Tolylquecksilbernitrat wog 1.47 g.

» *o*-Nitrosotoluol » 0.58 g.

Eine Diazoverbindung war nicht nachzuweisen.

III. Verhalten des α -Dinaphtylquecksilbers.

a) Gegen N_2O_3 .

Eine auf 0° gekühlte Lösung von 2.27 g der Quecksilberverbindung in 200 ccm Chloroform wurde mit einer abgekühlten 10-procentigen Lösung von N_2O_3 in demselben Lösungsmittel versetzt. Allmählich Auftreten einer schwach grünlichen Farbe und Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages.

Die Reactionsproducte wurden mit kaltem Wasser vermischt und abgesaugt.

Der Rückstand, zur Erzielung eines constanten Schmelzpunktes vergeblich mehrmals umkrystallisirt, wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in das Naphtylquecksilberchlorid (Schmp. 187—188°) verwandelt.

Von den beiden Flüssigkeiten, aus denen das Filtrat bestand, enthielt die wässrige α -Naphtyldiazoniumnitrat gelöst, welches, mit

β -Naphtol vereinigt, den Farbstoff α -Naphtalinazo- β -naphtol bildete, eine aus siedendem Xylol in sammtbraunen, stark bronzeglänzenden Krystallschüppchen von intensiv grünem Oberflächenschimmer krystallisirende, bei 228—229° schmelzende Verbindung, die auch auf dem gewöhnlichen Wege der Diazotirung aus α -Naphtylamin dargestellt wurde.

Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde aus der Chloroformschicht eine Verbindung gewonnen, welche wie der ursprüngliche Filtrirrückstand in das α -Naphtylquecksilberchlorid übergeführt wurde. An Stelle des Nitrosonaphtalins, welches hier nicht nachgewiesen werden konnte, traten andere, weisse, pulverförmige Verbindungen in sehr geringer Menge und von unermittelter Zusammensetzung auf.

b) gegen N_2O_4 .

Eine auf -6° abgekühlte Lösung von Dinaphtylquecksilber wurde tropfenweise mit einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1.21 g N_2O_4 in 10 g Chloroform vermengt. Nach einiger Zeit schied sich aus dem gelblich-grünen Gemisch ein krystallinisch körniger, hellgelber Niederschlag ab, aus dessen alkoholischer Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure das Naphtylquecksilberchlorid gewonnen wurde.

Die Chloroformlösung des ursprünglichen Filtrates lieferte nach stufenweiser Entfernung des Lösungsmittels neue Mengen desselben Chlorides. Aus dem letzten Rückstande wurde durch Dampfdestillation, fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Sublimation Naphtalin isolirt.

α -Naphtalindiazoniumnitrat und Nitrosonaphtalin waren nicht nachweisbar. — Es sei mir zum Schlusse gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Bamberger, für die geleistete Hülfe den besten Dank auszusprechen.

Zürich. Analytisch-chemisches Labor. des eidg. Polytechnicums.

253. Eduard Buchner und Rudolf Rapp: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

[7. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

Ueber die Herstellung von getrocknetem Hefepresssaft erschienen uns weitere Versuche besonders wichtig, einerseits weil die rasche Veränderlichkeit des frischen Saftes das Arbeiten mit demselben sehr erschwert, andererseits weil das Verhalten der Gährung erregenden Substanz, der Zymase, beim Eindampfen neue Anhaltspunkte über deren Natur ergeben musste. In der 5. Mittheilung wurde bereits gezeigt, dass die Zymase, im Widerspruch mit einer früher geäußerten