

β - β -Dimethylglutarsäure aus Dimethylhydroresorcin¹⁾.

Schmp. 100°; Schmp. des Anhydrids 123°. Die Ausbeute betrug 92 pCt. vom Gewicht des angewandten Dimethylhydroresorcins.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. * 52.17, 52.44, * 7.42, 7.46.
Aeq.-Gew. Ber. 80. Gef. 80, 82.

 β -Phenylglutarsäure aus Phenylhydroresorcin.

Die Säure schmilzt bei 138°, ihr Dimethylester bei 86°²⁾; Ausbeute 89 pCt.

$C_{11}H_{12}O_4$. Aeq.-Gew. Ber. 104. Gef. 105, 106.

Aus Methyl- und Furyl-Hydroresorcin haben wir in gleicher Weise die entsprechenden Glutarsäuren dargestellt.

Als Nebenprodukte bilden sich bei der Oxydation, zumal wenn das Natriumhypobromit in der Kälte einwirkt, Bromhydroresorcine, deren Untersuchung wir zur Zeit vornehmen. Chlorhydroresorcine sind die Hauptprodukte der Einwirkung von unterchlorigsaurem Salz.

287. Christian Göttig: Ueber die Bedeutung der Chloralkalien bei der Absorption des Phosphorwasserstoffs und ein hierauf basirtes Reinigungsverfahren für rohes Acetylen.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Von den Verunreinigungen des rohen Acetylens — Kohlenoxyd, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefelverbindungen, Stickstoff, Ammoniak, Arsenwasserstoff, Siliciumwasserstoff, Phosphorwasserstoff — kommt für die Praxis fast nur der letztgenannte Stoff in Betracht, dessen vollständige Beseitigung ebenso wünschenswerth ist, als sie, vom technischen Standpunkt betrachtet, schwierig sich erwies, obwohl zahlreiche, theilweise patentirte Methoden vorgeschlagen worden sind, von denen ich die wichtigsten nachstehend erwähne:

- a) das Verfahren von Frank³⁾, gekennzeichnet durch Benutzung saurer Metallsalzlösungen.
- b) Die von Lange und Cederkreutz⁴⁾ vorgeschlagene Reinigungsmethode unter Verwendung von Chlorkalk.
- c) Das von Willgerodt⁵⁾ empfohlene Reinigungsverfahren, durch welches die Verunreinigungen mittels Brom zerstört werden sollen.

¹⁾ Vgl. Komppa, diese Berichte 32, 1421.

²⁾ Vorländer und Herrmann, diese Berichte 31, 1828.

³⁾ D. R.-P. 99480. ⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, H. 20.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 2107.

d) Das Verfahren von Bergé und Reyhler¹⁾, charakterisiert durch Verwendung von Quecksilberchlorid.

e) Die Methode von Pictet, gekennzeichnet durch Waschen mit gewissen Salzlösungen und Mineralsäuren bei Temperaturen unter — 10°²⁾.

f) Modificationen des erwähnten Verfahrens³⁾.

g) Das von Ullmann vorgeschlagene Verfahren, bei welchem essigsaure oder schwefelsaure Chromsäurelösung Verwendung findet⁴⁾.

Diese Methoden, von denen sich einzelne als sehr wirksam erwiesen, erscheinen aber für viele Verhältnisse als verbesserungsbedürftig, weil sie — abgesehen davon, dass die zur Bindung benutzten Stoffe sich zum Theil relativ schnell erschöpften resp. das Acetylen veränderten — zur Vermeidung des Entstehens explosiver Metallacetylen-Verbindungen, bezw. aus andern Gründen, einen verhältnismässig hohen Säurezusatz nötig machen.

Um diesen für die meisten Betriebe störenden Säurezusatz unnötig zu machen und die Absorptionswirkung zu erhöhen, habe ich verschiedene Mittel versucht und gefunden, dass bei manchen reducierbaren Metallsalzlösungen durch Hinzufügen von Chloralkalien — einschliesslich Salmiak — die Zersetzungsfähigkeit für Phosphorwasserstoff erhöht, bezw. die Bildung explosiver Acetylenquecksilberverbindungen verhindert wird, sodass man in geeigneten Fällen von einer Ansäuerung der Reinigungsflüssigkeit Abstand nehmen kann.

Die also nicht bei allen Metallsalzlösungen, sondern nur bei gewissen Gemischen beobachtete Erhöhung der reinigenden Wirkung reducierbarer Metallsalzlösungen durch Chloralkalien ist für die einzelnen Verbindungskategorien nach Ursache und Wirkung sehr verschieden:

Bei Verwendung z. B. von Kupferchlorid tritt durch PH₃ wahrscheinlich eine Reduction zu Cu₂Cl₂ ein, welches letztere durch Chloralkalien gelöst und zum zweiten Male dadurch wirksam gemacht werden kann, dass es den Phosphorwasserstoff zu P₂Cu₆ und anderen Verbindungen, sowie außerdem etwa vorhandenes Allylen zu Allylenkupferchlorür bindet. Die Bildung von Acetylenkupfer wird dagegen durch Chloralkalien nicht dauernd verhindert.

Bei Anwendung von Quecksilbersalzen erreicht man eine Erhöhung der Absorptionsfähigkeit hauptsächlich dadurch, dass die Bildung von Acetylenquecksilberverbindungen durch Chloralkalien ohne Gegenwart von Säuren verhindert werden kann, wobei die Vielseitigkeit der bei Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Quecksilbersalze sich ergebenden Verbindungen auch durch sehr geringen Gehalt an Quecksilbersalz, einen ergänzenden Einfluss bei der Zer-

¹⁾ Bull soc. chim. 1897, 218.

²⁾ D. R.-P. 97110.

³⁾ Z. P. 97110.

⁴⁾ Journ. f. Gasbel. 42, 198.

setzung des PH₃ in Gegenwart anderer reactionsfähiger Salze gewährleistet. Es entstehen hierbei verschiedene gefärbte Stoffe: ein weisser, wahrscheinlich eine Verbindung von Phosphorquecksilber mit phosphorsaurem Quecksilber, ferner eine gelbe Verbindung (3 Hg₃P₂, 7 HgCl₂), eine röthliche (4 Hg₃P₂, HgCl₂) und eine braune (Hg₃P₂, HgCl₂). Auch kommt vielleicht hinzu, dass Phosphorwasserstoff nach Winkler¹⁾ sich mit Alkalosalzen zu unterphosphorigsauren Salzen und Phosphaten umsetzt.

Ferner ist in Betracht zu ziehen, dass gewisse Schwermetallsalze nach geschehener erster Einwirkung und Reduction reactionsfähig erhalten werden durch Chloralkalien unter Bildung stabiler löslicher Doppelsalze, wie SnCl₂.2 NH₄Cl, FeCl₂.2 KCl etc.

In welchem Umfange die reinigende Wirkung gewisser Metalllösungen erhöht werden kann, mögen folgende Versuche, einestheils mit angesäuerten, anderntheils mit neutralen Salzgemischen zeigen.

I. Versuche mit angesäuerten Lösungen.

Hierzu verwendete ich folgende Gemische:

- a) 100 g Eisenoxydnitrat, 10 g Kupfersulfat, 10 g Mercurinitrat, 20 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2), 1000 g Wasser;
- b) dieselbe Lösung mit 40 pCt. einer 20-proc. Chlorkaliumlösung vermischt.

Von diesen beiden Flüssigkeiten wurden in 2 Waschflaschen je 50 ccm dergestalt zur Prüfung der Absorptionsfähigkeit für die Verunreinigungen des rohen Acetylens benutzt, dass dieses Gas so lange durch die Waschflaschen in 20 ccm einer stark sauren Quecksilberchloridlösung und wässriger Salzsäure vom spec. Gewicht 1.2 geleitet wurde, bis dieses eine leichte Trübung zeigte²⁾.

Diese Trübung der salzsauren Quecksilberchloridlösung wurde sichtbar:

1. bei 4 Versuchen und Benutzung der sub a bezeichneten Flüssigkeiten nach Einleiten von rund

I.	II.	III.	IV.
600	650	550	600 ccm
rohen Acetylens.			

2. Bei 4 Versuchen und Verwendung der Reinigungsflüssigkeit b nach Einleiten von rund

I.	II.	III.	IV.
2400	2500	2700	2800 ccm
dasselben Gases.			

¹⁾ Poggendorf's Annalen 111, 443.

²⁾ Den bezüglichen Resultaten kann natürlich nur eine approximative Genauigkeit zugesprochen werden.

II. Versuche mit nicht angesäuerten Lösungen:

Die Verwendung derselben Flüssigkeiten ohne Ansäuerung mit Salpetersäure ergab entsprechende Resultate:

α) Bei Anwendung der säurefreien und nicht Chloralkalium enthaltenden Lösungen wurde die oben bezeichnete salzaure Quecksilberchloridlösung getrübt nach Einleiten von rund:

I.	II.	III.	IV.
1050	1520	1250	1420 ccm

β) Bei Benutzung der säurefreien, Chlorkalium enthaltenden Lösung nach Einleiten von rund

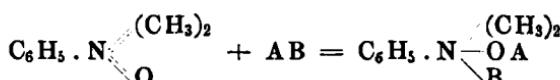
I.	II.	III.	IV.
5725	6200	5200	5650 ccm des rohen Acetylen.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass durch Zusatz von Chloralkalien die Zersetzungsfähigkeit reducirbarer Metallsalzlösungen bei geeigneten Mischungsverhältnissen erheblich erhöht und die Anwendung von Säuren zur Verhinderung des Entstehens explosiver Acetylen-metallverbindungen vermieden werden kann.

288. Eug. Bamberger und Fred. Tschirner: Zur Kenntniss des Dimethylanilinoxyds.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Wir haben uns nach der Entdeckung¹⁾ dieses so leicht durch Oxydation von Dimethylanilin zu erhaltenden Körpers mit seinem chemischen Charakter etwas näher vertraut zu machen gesucht und zu dem Ende zunächst sein Verhalten gegen schweflige Säure, gegen salpetrige Säure, gegen Jodmethyl und gegen Formaldehyd geprüft. Das Studium dieser vier Reactionen hat uns zu der Ueberzeugung gebracht, dass sie alle unter demselben Gesichtspunkt aufzufassen sind, dass nämlich alle im Sinne des Schemas:



verlaufen. Das als primäre Phase angenommene Additionsproduct war allerdings in keinem einzigen Falle isolirbar, die thatsächlich erhaltenen Substanzen sind vielmehr als Umwandlungsformen dieses hypothetischen Zwischengliedes zu betrachten.

¹⁾ Diese Berichte 32, 342.