

Da ich nun vorher in Gemeinschaft mit Giloy¹⁾ gefunden hatte, dass das bei der Reduction der Benzoylbrenztraubensäure entstehende α -Hydroxyphenylbutyrolacton, selbst bei Wasserbadtemperatur mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt, nicht die Spur ungesättigten Lactons, sondern lediglich eine Acetylverbindung liefert, so ist damit der sichere Beweis geliefert, dass dieses Hydroxylacton nicht Zwischenproduct sein kann bei der Umwandlung der Phenyl- α -oxyisocrotonsäure in das Δ^1 -Phenylcrotonlacton, vielmehr muss das Δ^1 -Phenylcrotonlacton, welches labil ist und deshalb nicht aus vorher gebildetem stabilen Δ^2 -Crotonlacton entstanden sein kann, das erste Umlagerungsproduct bei der Verwandlung der Phenyl- α -oxyisocrotonsäure in Benzoylpropionsäure sein, was aber nur unter der Annahme der directen Wanderung der OH-Gruppe von α - nach γ -Stellung zu verstehen ist.

Nach diesem Befund erscheint ein Zweifel an der Richtigkeit der von mir gemachten Annahme über die Umlagerung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren nicht mehr möglich.

Sehr merkwürdig ist es, dass die Phenyl- α -oxyisocrotonsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid allein nicht die Spur des ungesättigten Lactons ergiebt, sondern die von Thiele und Sulzberger²⁾ beschriebene acetylirte Säure.

Die hier mitgetheilte Reaction soll noch bei anderen Fällen untersucht werden.

Strassburg i. Els. Chem. Inst. von Erlenmeyer & Kreutz.

576. F. W. Bauer: Zur Kenntniss der Indopheninreaction.

(Eingegangen am 9. August 1904.)

Zu meiner Beobachtung³⁾ über das Ausbleiben bezw. den anomalen Verlauf der Indopheninreaction bei Verwendung chemisch reiner Schwefelsäure sind Mittheilungen von den Hrn. Liebermann und Pleus⁴⁾, sowie von Hrn. Storch⁵⁾ erschienen.

Die Ersteren bestreiten die Richtigkeit meiner Beobachtung, der Letztere bestätigt sie, giebt aber eine unrichtige Erklärung für die Erscheinung.

¹⁾ Diese Berichte 35, 8767 [1902]; Ann. d. Chem. 333, 224 [1904].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte 37, 1244 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte 37, 2461 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte 37, 1961 [1904].

Ich muss demgegenüber zunächst feststellen, dass, so oft ich auch die Versuche neben einander mit chemisch reiner¹⁾ und mit gewöhnlicher 66-grädiger Schwefelsäure des Handels²⁾ wiederholt habe, stets nur mit der letzteren Säure die tiefblaue Färbung eintrat, während chemisch reine Säure eine gelbgrüne, erst im Verlauf von Stunden und Tagen über Grün nach Blau gehende Färbung annimmt, wie ich es l. c. ausführlich und unter genauester Angabe der Ausführung des Versuches beschrieben habe. Das verschiedene Verhalten der beiden Sorten Säure ist ganz zweifellos; der abweichende Ausfall der Liebermann'schen Versuche ist mir nicht erklärlich.

Hr. Storch³⁾ sieht als Grund für das Ausbleiben der blauen Färbung, das auch er beobachtet hat, das Fehlen der zum Eintritt der Reaction nötigen Wärme an. Er giebt an, dass beim Hinzufügen geringer Mengen Wasser zu der Säure die dadurch hervorgerufene Wärme die Reaction in Gang bringe und die blaue Färbung entstehen lasse. Ich kann diese Beobachtung nicht bestätigen. Der Zusatz von Wasser oder auch äussere Wärmezufuhr ist, wie ich bei zahlreichen Versuchen gesehen habe, ohne Einfluss auf das Entstehen der Farbe. Es ist auch schwer verständlich, warum das Eintreten der Reaction bei Verwendung von chemisch reiner Säure von Wärmezufuhr abhängen sollte und bei gewöhnlicher 66-grädiger Säure — unter sonst gleichen Bedingungen — nicht, oder warum bei Verwendung von gewöhnlicher 66-grädiger Schwefelsäure grössere Wärmewirkungen auftreten sollen als bei Verwendung von chemisch reiner Säure, wie man nach Hrn. Storch annehmen müsste.

Dagegen lässt sich ohne Wärmezufuhr die tiefblaue Farbe auch bei Verwendung chemisch reiner Säure mit Sicherheit und sofort hervorrufen, wenn die geringste Menge Salpetersäure oder Eisenchlorid zu der Schwefelsäure-Benzol-Mischung zugesetzt wird. Die Farbe ist dann genau dieselbe, als wenn der Versuch von vornherein mit gewöhnlicher 66-grädiger Säure ausgeführt worden wäre. — Es ist mir aus Zeitmangel nicht möglich, die Rolle, die diese Zusätze bei der Reaction spielen, experimentell zu verfolgen, und ich enthalte mich daher einer bestimmten Erklärung. Der Zweck meiner Veröffentlichung ist lediglich der, darauf aufmerksam zu machen, dass die als Indopheninreaction

¹⁾ Es wurden folgende Säuren benutzt: Acid. Sulfuric. pur. chemische Fabriken Gernsheim-Heubruch; Act.-Ges. in Rheinau bei Mannheim; Acid. sulfuric. 1.84 pro analysi von Merck, Darmstadt; Acid. sulfuric. puriss. von E. de Haen, chemische Fabrik List, Seelze bei Hannover; Schwefelsäure von C. A. Kahlbaum, Berlin SO.

²⁾ Aus der chemischen Fabrik Griesheim am Main.

³⁾ Diese Berichte 37, 1961 [1904].

bekannte tiefblaue Färbung beim Schütteln thiophenhaltigen Benzols mit concentrirter Schwefelsäure gerade bei Verwendung von chemisch reiner Säure nicht in normaler Weise eintritt, sondern dass es dazu gewisser Zusätze oder Verunreinigungen der Säure bedarf.

Offenbach a. M. Betriebslaboratorium der Anilin- und Anilin-farben-Fabrik von K. Oehler.

477. Wilhelm Traube und Arthur Biltz:
Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektro-
lytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von
Kupferhydroxyd.

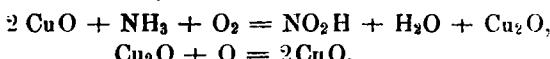
[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung am 25. Juli von Hrn. W. Traube.)

Nachdem durch die Beobachtungen Schönbein's¹⁾ festgestellt war, dass beim Behandeln von metallischem Kupfer mit Luft und Ammoniakflüssigkeit nicht nur eine Oxydation und Lösung des Kupfers, sondern gleichzeitig auch Oxydation des Ammoniaks zu Ammoniumnitrit erfolgt, wies O. Loew²⁾ später nach, dass eine Auflösung von gefälltem Kupferhydroxyd in Ammoniakflüssigkeit ebenfalls Sauerstoff aus der Luft aufnimmt unter Bildung von Nitrit.

O. Loew führte die Entstehung des salpetrigsauren Salzes auf eine intermediäre Bildung von Kupfersuperoxyd zurück, während nach Moritz Traube³⁾ die Ueberführung des Ammoniaks in Nitrit in der Weise vor sich geht, dass gleichzeitig molekularer Sauerstoff und der Sauerstoff des Kupferoxyds auf das Ammoniak übertragen werden, indem dabei Kupferoxydul entsteht. Das Letztere wird durch den Luftsauerstoff immer wieder in Kupferoxyd übergeführt. Die Bildung des Nitrits erfolgt nach dieser Erklärung entsprechend den Gleichungen:



Die Aufnahme von Sauerstoff durch eine Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak erfolgt nur langsam, während, wie Schön-

¹⁾ Schönbein, Berichte d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1856, 580.

²⁾ O. Loew, Journ. für prakt. Chem., N. F., 18, 298 [1878].

³⁾ M. Traube Gesammelte Abhandlungen, S. 393 [1881].