

Die Darstellung der α , γ -Dimethyl- und der α -Aethyl-Itaconsäure durch Kochen des Aethyl-methyl-maleinsäureanhydrids mit überschüssiger 20-proc. Natronlauge verläuft nach den früheren Angaben: man trennt vom erhaltenen Säuregemisch das unveränderte Aethyl-methyl-maleinsäureanhydrid durch Destillation mit Wasserdampf und verwandelt die nichtflüchtigen Itaconsäuren in die Baryumsalze. Das Baryumsalz der α -Aethylitaconsäure ist schwerer löslich als das der Isomeren und fällt beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung zuerst aus. Oft wiederholtes Umkristallisieren der freien Säuren erlaubt schliesslich eine völlige Reindarstellung.

α , γ -Dimethyl-itaconsäureanhydrid IV. α , γ -Dimethylitaconsäure (Schmp. 202°) wurde mit dem doppelten Gewicht Acetylchlorid eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die entstandene Lösung, nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorids, im Vacuum fraktioniert. Das α , γ -Dimethylitaconsäureanhydrid siedet bei 131° unter 16 mm Druck und bildet ein farbloses Oel; beim Kochen mit Wasser entsteht daraus wieder die Säure vom Schmp. 202°.

$C_7H_8O_3$. Ber. C 59.97, H 5.75.

Gef. » 60.04, » 5.64.

α Aethyl-itaconsäureanhydrid V. Die α -Aethylitaconsäure (Schmp. 150°), genau in derselben Weise behandelt, gibt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorids einen im Vacuum über Kaliumhydroxyd bald erstarrenden Rückstand, der, aus Petroläther umkristallisiert, den Schmp. 52° aufweist.

$C_7H_8O_3$. Ber. C 59.97, H 5.75.

Gef. » 59.90, » (ging verloren).

Mit Wasser gekocht, verwandelt sich das Anhydrid wieder in die Säure vom Schmp. 150° zurück.

Basel, April 1906. Universitätslaboratorium I.

235. G. v. Georgievics: Constitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.

(Eingegangen am 31. März 1906.)

Eine unter diesem Titel im vorletzten Hefte der diesjährigen »Berichte« (S. 1084) erschienene, sehr wichtige Abhandlung von A. Hantzsch giebt mir die Veranlassung, einige Beobachtungen, die ich vor etwa zwei Jahren gemacht habe, in Kürze mitzuteilen, da es mir in der nächsten Zeit nicht möglich sein wird, dieselben durch weitere Versuche zu einem publicationsfähigen Material zu erweitern.

Bei dem Studium der Färbeeigenschaften der Pikrinsäure war mir das abnorme Verhalten dieses Farbstoffes aufgefallen. Es zeigt sich zunächst darin dass seine Lösungen in Wasser beim Erhitzen dunkler werden und beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbtiefe annehmen. Auch die alkoholischen Lösungen zeigen dieses Verhalten, wenn auch in geringerem Maasse.

Ein besonders überraschendes Resultat ergaben zwei Färbeversuche von Schafwolle mit Pikrinsäure, wovon der eine in normaler Weise (in der Kochhitze), der andere bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt worden war. Es wurden zwei Farbflotten mit genau gleichen Mengen von Farbstoff, Wolle, Wasser und Schwefelsäure angesetzt; in dem einen Falle wurde unter zeitweiligem Umschütteln kalt, im zweiten zunächst in normaler Weise gefärbt und hierauf so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis die beiden Farbflotten den gleichen Farbstoffgehalt besessen¹⁾, was schon nach einigen Tagen eingetreten war. Ueberraschender Weise erschien nun die kalt hergestellte Färbung viel heller, als die, bei welcher zuerst kochend gefärbt worden war. Dass aber dennoch beide Wollproben dieselbe Farbstoffmenge enthielten, konnte leicht durch längeres Kochen der lichteren Probe mit Wasser²⁾ constatirt werden, da sie hierbei gerade so dunkel wurde, wie die andere Probe. Es musste also bei der in der Kälte hergestellten Färbung die Pikrinsäure theilweise in einer weniger stark gefärbten Form aufgenommen worden sein, die erst beim Kochen in die stark gefärbte Form überging; mit anderen Worten: die Pikrinsäure musste in zwei Formen existenzfähig sein.

Die Beobachtung, dass Pikrinsäure beim Liegen an der Luft merklich dunkler wird, führte zu dem Versuche, die stark gefärbte Form derselben in Substanz darzustellen. Es wurde fein gemahlene Pikrinsäure in dünner Schicht längere Zeit unter häufigem Umrühren an der Luft liegen gelassen³⁾ und hierauf die Trennung der entstandenen stark gefärbten Partikelchen von den übrigen Anteilen, welche die normale, schwach gelbliche Färbung einer reinen Pikrinsäure besessen, durch Behandeln mit kaltem Benzol durchgeführt, in welchem die gefärbte Form fast unlöslich zu sein scheint. Dieselbe hat einen

¹⁾ Die Gleichheit der Farbstärke wurde im Wolff'schen Colorimeter ermittelt.

²⁾ Man muss mehrere Stunden mit möglichst wenig Wasser kochen und hierauf etwa über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, damit die vom Wasser abgezogene Farbstoffmenge wieder zum grössten Theil adsorbirt wird.

³⁾ Welche Rolle das Licht und die Feuchtigkeit der Luft bei diesem Umwandlungsprocess spielen, ist nicht ermittelt worden.

viel höheren Schmelzpunkt¹⁾ als gewöhnliche Pikrinsäure, doch ist letzterer, wie auch die anderen Eigenschaften dieser Substanz, bisher noch nicht genau ermittelt worden. Ich halte es aber jetzt schon für möglich, dass wir es hier mit einer gefärbten Form der Pikrinsäure zu thun haben.

Ich behalte mir weitere Mittheilungen über die geschilderte Erscheinung vor.

Prag, chemisches Laboratorium für Technologie organischer Stoffe der deutschen technischen Hochschule.

236. A. Werner und R. Weenstra: Ueber Dichlorotetrapyridinkobaltsalze.

(Eingegangen am 29. März 1906.)

Das Kobalt zeigt in seinen gewöhnlichen Salzen, in denen es vorwiegend zweierthig ist, nur wenig Anklänge an die ihm homologen Elemente: Rhodium und Iridium. Betrachten wir dagegen Verbindungen des dreiwerthigen Kobalts, so treten auffallende Analogien zu Tage. Dies ergiebt sich z. B. aus der übereinstimmenden Fähigkeit der Sulfate zur Alaunbildung:

$[\text{Co}(\text{OH}_2)_{12}](\text{SO}_4)_2\text{R}^3)$, $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_{12}](\text{SO}_4)_2\text{R}^3)$, $[\text{Ir}(\text{OH}_2)_{12}](\text{SO}_4)_2\text{R}^4)$.

Ferner kennt man eine ganze Anzahl sich entsprechender Metalliaksalzreihen, so z. B. Hexamminsalze: $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, Acidopen-tamminsalze, $[\text{MeX}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$, u. s. w. Im Folgenden beschreiben wir nun eine Verbindungsreihe von dreiwerthigen Kobaltsalzen mit Pyridin, welche die Analogie zwischen Kobalt- und Rhodium-Salzen an einem neuen Beispiel zu Tage treten lässt.

Vom Rhodium kennt man eine gut charakterisierte Verbindungsreihe: $[\text{Rh}^{\text{Cl}_2}_{\text{Py}_4}]\text{X}$, die S. M. Jörgensen⁵⁾ eingehend untersucht hat, während entsprechende Verbindungen des Kobalts bis jetzt unbekannt sind. Diese können aber, wie im Folgenden gezeigt wird, leicht dargestellt werden. Wir haben die Bildung der Dichlorotetrapyridinkobaltsalze

¹⁾ Ueber 200° im Capillarröhrchen erhitzt, färbte sich die Substanz dunkler und war beim Erhitzen bis gegen 230° noch nicht geschmolzen.

²⁾ H. Marshall, Journ. chem. Soc. 1891, I, 760—771.

³⁾ A. Piccini und L. Marino, Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 62 [1901].

⁴⁾ L. Marino, Zeitschr. für anorgan. Chem. 38, 429 [1904].

⁵⁾ S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 478 [1883].