

36. W. Borsche: Über Cinchoninsäure-Synthesen.

[Hrn. Robert Schiff zur Erwiderung.]

(Eingegangen am 6. Januar 1910.)

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ veröffentlicht Hr. Robert Schiff eine »Bemerkung« zu meinen beiden Abhandlungen über die Döbnersche Cinchoninsäure-Synthese²⁾, in der er Beschwerde darüber führt, daß ich zwei Mitteilungen von Rob. Schiff und C. Bertini³⁾ bzw. Rob. Schiff und L. Gigli⁴⁾ »über diese und ähnliche Reaktionen« übersehen hätte. Ich erlaube mir darauf zu erwidern, daß mir beide Publikationen sehr wohl bekannt waren. Es lag aber meines Erachtens für mich keine Veranlassung vor, auf sie zu verweisen, da in ihnen nur die Addition von Acetessigester, Oxalessigester und einigen verwandten Verbindungen an Arylidenamine besprochen, der Döbnerschen Cinchoninsäure-Synthese aber mit keinem Wort gedacht und auch keine einzige Cinchoninsäure beschrieben wird.

37. H. J. H. Fenton: Notiz über eine Reaktion des Titans.

(Eingegangen am 27. Dezember 1909.)

In seiner interessanten Mitteilung: »Über eine Reaktion auf mehrwertige Säuren und über eine neue Reaktion auf Titan«⁵⁾ beschäftigt sich Hr. Jean Piccard mit dem Verhalten der Titanverbindungen gegen Dihydroxymaleinsäure; auf die betreffende Reaktion hatte ich bereits früher⁶⁾ aufmerksam gemacht und sie als empfindliche Probe auf vierwertiges Titan empfohlen.

Hr. Piccard hat nun die Ansicht, welche ich damals über den Verlauf dieser Reaktion geäußert hatte, in sionreicher Weise modifiziert, und tatsächlich würden sich auch gewisse Schwierigkeiten in der Deutung der betreffenden Vorgänge umgehen lassen, wenn man mit ihm annehmen wollte, daß die auftretende Farbenerscheinung durch dreiwertiges Titan veranlaßt wird, das sich aus dem vierwertigen unter der reduzierenden Wirkung der Dihydroxymaleinsäure bildet.

Von mir in der Zwischenzeit ausgeführte Versuche beweisen jedoch, daß dreiwertige Titanverbindungen sich gegen die Dihydroxymaleinsäure in wesentlich anderer Weise verhalten, als die Derivate des vierwertigen Titans. In mäßig verdünnten Lösungen rufen nämlich die Verbindungen der letzteren Art eine leuchtende Orangefärbung hervor, während die Derivate des drei-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4918 [1909].

²⁾ Diese Berichte **41**, 3884 [1908]: **42**, 4072 [1909].

³⁾ Diese Berichte **80**, 601 [1897].

⁴⁾ Diese Berichte **81**, 1306 [1898].

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 4341 [1909]. ⁶⁾ Journ. Chem. Soc. **93**, 1064 [1908].

wertigen Titans nur ein stumpfes gelbliches Braun erzeugen, das erst unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes in das glänzende Orange übergeht. Meiner Ansicht nach kann es unter diesen Umständen nicht zweifelhaft sein, daß die zuerst beschriebene Farbenreaktion dem vierwertigen Metall eigen ist.

In Bezug auf die von mir gemachte Annahme, daß bei der Reaktion mit der Dihydroxyweinsäure das Metall infolge von Oxydation in den sechswertigen Zustand übergeht, möchte ich noch hinzufügen, daß, wie ich bereits in einer älteren Mitteilung¹⁾ erwähnte, diese Säure sich durch ungewöhnlich stark ausgeprägte Oxydationskraft auszeichnet, und auf Grund dieser Besonderheit z. B. aus Bromwasserstoff Brom frei macht.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 80 [1898].