

hältnisse quantitativ an einem Stahl mit 0.95 % C studiert und das Maximum der Kohlenstoffabscheidung für eine Anlaßtemperatur von 400° festgestellt¹⁾). Merkwürdigerweise ist diese Eigentümlichkeit bei den bisherigen Theorien über den Zustand der angelassenen Stähle nicht in chemischer Hinsicht gedeutet worden. Es ergibt sich unseres Erachtens als einfachste chemische Folgerung, daß intermediär andere Carbide auftreten, die beim Lösen in Säure den Kohlenstoff größtenteils als nichtflüchtige dunkle Verbindungen abgeben. Die Hypothese von Benediks²⁾), daß hier das Carbid Fe_3C in kolloidaler Form als »Zementit-Ferrosol« auftreten soll, ist nicht wahrscheinlich. Denn gerade bei dieser feinen Unterteilung mit dem reduzierend wirkenden Eisen müßte der Kohlenstoff viel eher vergast werden als in kompakten Carbidpartikeln. Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß die feste Lösung, deren Komponenten freilich unbekannt sind, zunächst unter Bildung weniger stabiler Carbide zerfällt, die eben mit Säuren Kohlenstoff oder dunkle Verbindungen abscheiden. Erst bei 700° tritt die Bildung des Systems $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ ein. Wenn auch die bisherigen Resultate noch keine definitiven Schlüsse zulassen, so geben sie doch deutlich den Hinweis, daß auch bei tieferen Temperaturen noch andere Carbide des Eisens existieren, nachdem Ruff und Göcke³⁾) dies für den Schmelzfluß bei sehr hohen Temperaturen nachgewiesen haben.

Mülheim-Ruhr und Charlottenburg, Juli 1915.

159. Gustav Heller: Notiz über Aceto-triketo-hexamethylen.

[Mitteilung aus dem Labor. für angew. Chemie u. Pharmazie der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 7. Juli 1915.)

Als Phloracetophenon ist kürzlich von Leuchs und Sperling⁴⁾) eine Substanz beschrieben worden, deren Eigenschaften im wesentlichen bis auf einen geringen Unterschied im Schmelzpunkte mit dem von mir erhaltenen Aceto-triketo-hexamethylen⁵⁾), welches durch eine nicht einheitliche Reaktion entstand, übereinstimmend gefunden wurde. Dieselbe Verbindung ist dann auch von K. Hoesch⁶⁾) durch eine neue elegante Synthese aus Phloroglucin erhalten und durch direkten Vergleich mit der ersten Substanz identisch befunden worden.

¹⁾ Stahl und Eisen 1906, 782.

²⁾ Metallurgie 8, 417 [1911].

³⁾ B. 45, 418 ff. [1912].

⁴⁾ Kolloid-Zeitschr. 7, 290 [1910].

⁵⁾ B. 48, 140, 151 [1915].

⁶⁾ B. 48, 1122 [1915].

Auf meine Bitte hat Hr. Hoesch mir eine Probe seiner Verbindung zugesandt, und ich konnte feststellen, daß diese in allen Eigenschaften bis auf den Unterschied im Schmelzpunkte identisch war. Diese Differenz ließ sich auch durch noch zweimal wiederholtes Umkrystallisieren meines Präparates aus Wasser nicht entfernen, aber bei der Mischschmelzprobe stieg der Verflüssigungspunkt an, so daß an einer Identität der Substanzen nicht zu zweifeln ist. Als dann meine Verbindung wiederholt mit Benzol ausgekocht und erneut krystallisiert wurde, wurde der höhere Schmelzpunkt gefunden, und damit war auch die letzte Abweichung beseitigt.

Was nun die Frage anbetrifft, ob Phloracetophenon oder Acetotriketo-hexamethylen vorliegt, so ist darauf hinzuweisen, daß jetzt wohl die Auffassung vorwiegt, daß die Bildungsweise einer Substanz nur einen Schluß auf die Struktur zuläßt, daß aber bei Verbindungen mit verschiebbaren Wasserstoffatomen und Bindungen die Einstellung der Formel oder des Gleichgewichts unabhängig erfolgt und in Lösungen oder bei Reaktionen eine Änderung erfahren kann.

Nun leitet sich meine Substanz vom Triaceto-triketo-hexamethylen¹⁾ ab, welches seiner Struktur nach festgelegt ist und über dessen Formel wohl ein Zweifel nicht bestehen kann. Die durch Verseifen daraus hervorgehenden Diaceto- und Monoaceto-Verbindungen gehören aber ihrem Verhalten nach unzweifelhaft zu dem Triacetokörper, denn sie zeigen dieselbe rote Eisenchloridreaktion, während Phloroglucin und sein Diacetat eine blauviolette und violettrote Eisenchloridfärbung aufweisen²⁾. Man hat es hier also mit einer spezifischen Eigenschaft des Triketo-hexamethylen-Ringes zu tun; vielleicht ist auch eine Enolisierung innerhalb der Acetylgruppen anzunehmen. Bemerkenswert ist ferner die Acidität der Substanz, die von der Triaceto- nach der Aceto-Verbindung hin zunimmt, zwar nicht unterscheidend ist, aber doch angeführt werden muß.

Beweisend ist dann die Bildung einer Bis-oximino-Verbindung aus Aceto-triketo-hexamethylen unter der Einwirkung von salpetriger Säure.

Daß die Acetoverbindung geeignet erschien, die Existenzfähigkeit des Triketohexamethylens als eine vom Phloroglucin verschiedene Form zu studieren, hat sich als durchaus richtig erwiesen und es konnten die Bedingungen genau präzisiert werden, unter denen es gelingt, die letzte Acetylgruppe aus dem Molekül abzulösen³⁾, nämlich durch 48-stündiges Stehen mit 50-prozentiger Kalilauge bei Zimmer-

¹⁾ B. 42, 2736 [1909].

²⁾ B. 45, 424 [1912].

³⁾ B. 45, 2389 Anm. [1912].

temperatur oder 4-tägiges Stehen mit 30-prozentiger Lauge oder 2-stündiges Erwärmen mit 25-prozentiger Kaliumcarbonat-Lösung, sowie ferner durch mehrstündiges Erhitzen mit $\frac{n}{1}$ -Salzsäure auf 130°, wobei aber immer nur Phloroglucin resultierte. Auch dieses Verhalten ist natürlich nur mit den Eigenschaften eines Triketo-hexamethylen-Derivates und nicht mit denen eines aromatischen Ketons vereinbar.

Trotzdem ist es möglich, daß bei neuen Reaktionen die fragliche Substanz als Phloracetophenon reagieren kann. Ihrem bisherigen Verhalten und ihren Umsetzungen nach muß sie aber als Aceto-triketo-hexamethylen bezeichnet werden.

160. Gustav Heller: Bemerkung über die beste Darstellung des Phenolblaus.

[Mitt. aus d. Laborat. f. angewandte Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 7. Juli 1915.)

Hr. Wieland¹⁾ sagt:

»Zur Berichtigung der differierenden Angaben in der Literatur sei hier angegeben, daß der Schmelzpunkt des absolut reinen Phenolblaus bei 162° liegt. Am besten gewinnt man die Substanz aus Bindschedlers Grün mit Alkalien (nach Möhlau, B. 16, 2855 [1883]). Durch Umkrystallisieren aus Lignoïn, in dem sie auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, wird sie in schönen Krystallen vom angegebenen Schmelzpunkt gewonnen.«

Hierzu ist zu bemerken, daß die Darstellung aus Bindschedlerschem Grün wohl nicht ganz einwandfrei ist, da dieser Farbstoff, wie Möhlau²⁾ angibt, in der Hitze mit Alkali nochmals Dimethylamin abspaltet unter gleichzeitiger Rotfärbung, also noch weitergehender Reaktion, so daß beim Arbeiten in der Kälte dieser Prozeß wohl nicht ganz ausgeschaltet werden kann. Die nachherige Krystallisation aus Lignoïn reinigt dann natürlich das Produkt. Beim Arbeiten nach der Gnehmischen Methode unter Anwendung von ganz reinen Materialien konnte denn auch ein Präparat erhalten werden³⁾, welches nach der Krystallisation bei 167° schmilzt.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß das erforderliche *p*-Amino-dimethylanilin, welches in großen Mengen zur Darstellung von Methylenblau und andern basischen Farbstoffen gebraucht

¹⁾ B. 48, 1090 Anm. [1915]. ²⁾ B. 18, 2916 [1885].

³⁾ A. 392, 47 [1912].