

Nach vollendeter Umsetzung muß das Ammoniak entfernt werden, was mit Hilfe einer Saugpumpe geschieht. Der größte Teil des Ammoniaks läßt sich auf diese Weise direkt aus dem Apparat durch Verbinden der großen Saugflasche mit der Wasserstrahlpumpe absaugen.

Die letzten Spuren Ammoniak sind aber sehr schwer zu entfernen, und wir hatten uns mit dieser Frage vorläufig auch nicht weiter beschäftigt, da für unsere Versuche die geringen Mengen Ammoniak nichts zu sagen hatten. Wir gossen dann in das Rohr *G* absoluten Alkohol und lösten das absolut reine Hydroxylamin aus dem Niederschlag heraus. Diese alkoholischen Lösungen, die, wie wir uns später überzeugen konnten, wochenlang haltbar waren, erfüllten ganz ihren Zweck. Wir haben den Versuch oft wiederholt und abgesehen von den Unfällen immer mit gleichem Erfolg.

Wie anfangs erwähnt, sollte die Methode zu einer Darstellung von reinem festen Hydroxylamin ausgearbeitet werden, die Versuche wurden jedoch durch die äußeren Umstände von uns für immer abgebrochen, und wir wollten nur die nach vielen Mißerfolgen gesammelten Erfahrungen anderen auf diesem Gebiete arbeitenden Forschern nicht vorenthalten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

118. Emil Votoček und R. Potměšil: Über die quantitative Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furols¹⁾.

(Eingegangen am 20. April 1916.)

Die aus der Pentosenbestimmung wohlbekannte Fällung von Furol durch Phloroglucin in Gegenwart von Salzsäure veranlaßte uns seinerzeit, zu untersuchen, ob sich die Reaktion auch zum umgekehrten Zwecke, nämlich zur quantitativen Bestimmung von Phloroglucin und anderen Phenolen, besonders Resorcin — welches mit Furol ebenfalls ein schwer lösliches Kondensationsprodukt liefert — verwenden ließe. Wir fanden in der Tat, daß dies der Fall ist, denn bei den beiden genannten Phenolen verläuft die Fällung mittels Furols in Gegenwart von Salzsäure mit genügender Regelmäßigkeit, um als Grundlage einer quantitativen Bestimmung dienen zu können. Über die mit Phloroglucin erhaltenen vorläufigen Versuche haben wir kurz schon am VIII. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie in New York

¹⁾ Vorgelegt der »Česká akademie císaře Františka Josefa« zu Prag in den Sitzungen vom 10. Januar und 2. März 1913.

und Washington berichtet, seitdem aber unsere Beobachtungen vervollständigt und auch auf das Resorcin ausgedehnt.

Fällung von Phloroglucin.

Zu unseren Versuchen benutzten wir reinstes (im Laboratorium gereinigtes) krystallinisches Phloroglucin-Dihydrat, $C_6H_6O_3 + 2H_2O$, in Salzsäure für unseren Zweck entsprechender Konzentration (s. unten) gelöst. Der durch Zufügen von Furool erhaltene grünscharze Niederschlag von Furool-phloroglucid wurde nach 24 Stunden in einem Gooch'schen Porzellantiegel über Papier filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion gewaschen und schließlich in Wasserstoffatmosphäre unter Benutzung einer dazu konstruierten Trockenbüchse zwischen $102-105^\circ$ zu konstantem Gewicht getrocknet.

Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit betrug regelmäßig — wo nicht anders angegeben — 100 ccm.

Einfluß der Furool-Menge. Es zeigte sich, daß die gewählte dreifache Menge Furool, gerechnet auf Phloroglucin-Dihydrat, vollständig genügt, um das Maximum des Niederschlages zu erreichen:

Phloroglucin-dihydrat	12-proz. HCl	Furool	Kondensationsprodukt
g	ccm	g	g
0.1	100	0.3	0.168
0.1	100	0.3	0.170
0.1	100	0.5	0.168
0.1	100	1.0	0.169

Den Einfluß der Phloroglucin-Konzentration auf das Ergebnis zeigt die folgende Versuchsreihe (Paq bedeutet Phloroglucin-Dihydrat, P wasserfreies Phloroglucin):

Phloroglucin-Dihydrat (Paq)	Furool (F)	Konzentration der Salzsäure	Gesamtvolumen der Flüssigkeit	Einwirkungsdauer	Produkt (G)	$\frac{G}{Paq}$	$\frac{G}{P}$
g	g		ccm	Stdn.	g		
0.001	0.003	12 % HCl	100	24	0.001	1.00	1.28
0.005	0.015	»	»	»	0.0065	1.30	1.67
0.010	0.030	»	»	»	0.0155	1.55	1.99
0.015	0.045	»	»	»	0.0244	1.62	2.09
0.020	0.060	»	»	»	0.0322	1.61	2.06
0.025	0.075	»	»	»	0.0404	1.61	2.07
0.030	0.090	»	»	»	0.0494	1.66	2.11
0.050	0.150	»	»	»	0.0821	1.64	2.11

Es geht daraus hervor, daß — gerade so wie im umgekehrten Falle, d. h. bei der Fällung des Furols durch überschüssiges Phloroglucin (wie diese bei der Pentosenbestimmung stattfindet) — auch hier der Quotient Produkt/Phloroglucin abhängig ist von der Konzentration des zu bestimmenden Körpers. Konkret ausgedrückt: Die Ausbeute an Kondensationsprodukt steigt regelmäßig mit der in einem gegebenen Volumen der Flüssigkeit enthaltenen Menge des Phloroglucins, so daß man das Verhältnis durch eine langsam ansteigende Kurve darstellen kann.

Dasselbe zeigt sich auch aus der folgenden Versuchsreihe, bei welcher das Gesamtvolumen der Flüssigkeit herabgesetzt wurde:

Paq	F	HCl %	Gesamt- volumen cem	Ein- wirkungs- dauer Std.	G	G Paq	G P
0.001	0.003	12	50	24	0.0009	0.90	1.15
0.002	0.006	»	»	»	0.0017	0.85	1.09
0.005	0.015	»	»	»	0.0075	1.50	1.92
0.010	0.030	»	»	»	0.0163	1.63	2.09
0.020	0.060	»	»	»	0.0347	1.73	2.23
0.025	0.075	»	»	»	0.0420	1.72	2.16

Einfluß der Salzsäure-Konzentration.

Die Verminderung der HCl-Konzentration auf 9 % hatte keinen bedeutenden Einfluß auf die Ausbeute an Phloroglucid:

Paq	F	HCl %	Gesamt- volumen cem	Ein- wirkungs- dauer Std.	G	G Paq	G P
0.004	0.012	9	100	24	0.0050	1.25	1.62
0.010	0.030	»	»	»	0.0152	1.52	1.97
0.016	0.048	»	»	»	0.0250	1.56	2.02
0.020	0.060	»	»	»	0.0330	1.65	2.14
0.022	0.066	»	»	»	0.0350	1.59	2.06
0.040	0.120	»	»	»	0.0682	1.70	2.21
0.060	0.180	»	»	»	0.1012	1.68	2.19
0.080	0.240	»	»	»	0.1334	1.68	2.16
0.100	0.300	»	»	»	0.1667	1.66	2.16
0.150	0.450	»	»	»	0.2510	1.67	2.25
0.200	0.600	»	»	»	0.3375	1.68	2.19

Bedeutend niedrigere Zahlen erhält man jedoch, wenn man die HCl-Konzentration noch tiefer herabsetzt:

Paq	F	HCl %	Gesamt- volumen ccm	Ein- wirkungs- dauer Stdn.	G	G Paq	G P
0.100	0.300	5	100	24	0.170	1.70	2.18
0.100	0.300	2	»	»	0.168	1.68	2.16
0.015	0.045	»	»	»	0.0195	1.30	1.67
0.010	0.030	»	»	»	0.0118	1.18	1.51
0.005	0.015	»	»	»	0.0038	0.76	0.98
0.001	0.003	»	»	»	kein Nieder- schlag	—	—
0.100	0.300	1	»	»	0.154	1.54	1.98

Die Erhöhung des Salzsäuregehaltes auf 16 % übte hingegen bei mittleren Konzentrationen des Phloroglucins nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß aus, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist:

Paq	F	HCl %	Gesamt- volumen ccm	Ein- wirkungs- dauer Stdn.	G	G Paq	G P
0.001	0.003	16	100	24	0.0007	0.70	0.90
0.005	0.015	»	»	»	0.0071	1.42	1.82
0.010	0.030	»	»	»	0.0165	1.65	2.12
0.015	0.045	»	»	»	0.0245	1.63	2.10
0.020	0.060	»	»	»	0.0330	1.65	2.12
0.025	0.075	»	»	»	0.0405	1.62	2.08
0.030	0.090	»	»	»	0.0506	1.69	2.17
0.050	0.150	»	»	»	0.0843	1.69	2.17

Es geht also aus all unseren Versuchen hervor, daß die Fällung des Phloroglucins mittels Furols praktisch verwendbare Resultate gibt, wenn die nötigen Arbeitsbedingungen erfüllt werden, und zwar betreffs der HCl-Konzentration, des Gesamtvolumens und der Einwirkungsdauer.

Die elementare Zusammensetzung der beim Fällen mittels überschüssigen Furols erhaltenen Phloroglucide haben wir nur bei den in Gegenwart von 12 % HCl kondensierten Produkten geprüft. Der Kohlenstoffgehalt dieser (in Wasserstoff getrockneten) Produkte war etwas niedriger als jener der von Tollens und Goodwin beim Fällen mit überschüssigem Phloroglucin in 12-proz. HCl-Lösung erhaltenen Niederschläge. Übrigens bleibt die Zusammensetzung der getrockneten Produkte bei längerem Aufbewahren im Exsiccator nicht ganz konstant, indem — vielleicht durch die Einwirkung von Luft-sauerstoff — der Kohlenstoffgehalt merklich sinkt. So hatte ein aus 1 g Phloroglucin und 3 g Furol in 100 ccm 12-proz. Salzsäure gewonnenes Produkt unmittelbar nach dem Austrocknen in Wasserstoff

bei 105° die Zusammensetzung $C = 63.46\%$, $H = 4.27\%$, nach vier-tägigem Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure jedoch $C = 62.24\%$, $H = 4.16\%$, nach weiteren 7 Tagen $C = 61.97\%$, $H = 4.01\%$, nach weiteren 19 Tagen $C = 61.37\%$, $H = 4.25\%$. Die fast gleiche anfängliche Zusammensetzung zeigte auch ein aus 1 g Phloroglucin mit einem großen Furolüberschuß (10 g Furol) in Gegen-wart von 12 % HCl dargestelltes Kondensationsprodukt, nämlich:

$$C = 63.77\%, \quad H = 4.06\%.$$

Als Beispiele für die Anwendung unserer Fällungsmethode mögen hier noch Phloroglucinbestimmungen in den Spaltungsprodukten des Phloretins, Maclurins und Apigenins angeführt werden:

Spaltung des Phloretins. Wie bekannt, wird dieser Körper durch konzentrierte Ätzlaugen in Phloroglucin und *p*-Oxyphenyl-pro-pionsäure gespalten. Nach unseren Befunden kann diese Zersetzung unter geeigneten Verhältnissen fast quantitativ stattfinden, wie aus folgenden Zahlen geschlossen werden kann:

0.301 g Phloretin wurden in einem silbernen Probierglase 2 Stunden mit 3 ccm 30-proz. Kalilauge gelinde erhitzt, bis sich die Reaktionsflüssigkeit in eine dicke Masse verwandelte. Diese wurde dann in 12-proz. Salzsäure ge-löst und mit derselben Säure auf das Volum 100 ccm gebracht. (Die zur Neutralisierung des vorhandenen Ätzkalis verbrauchte Menge HCl verminderte die Salzsäurekonzentration praktisch unbedeutend.) Es wurden 0.290 g Kon-densationsprodukt erhalten, was 0.133 g wasserfreien Phloroglucins entspricht, wogegen die quantitative Spaltung des angewandten Phloretins 0.138 g Phloro-glucin verlangen würde.

Spaltung des Maclurins. 0.222 g Maclurin (= 0.2078 g wasserfreien Farbstoffes) wurden in einem silbernen Kölbchen durch 3-stündiges Erwärmen mit 6 ccm konzentrierter Kalilauge (1.5 g KOH auf 1 g H₂O) zersetzt. Es wurden 0.206 g Kondensationsprodukt erhalten, was 0.0941 g wasserfreien Phloroglucins indiziert. Bei quantitativer Spaltung hätten sich 0.0998 g Phloroglucin bilden sollen. Bei einem zweiten Versuche gaben 0.222 g Mac-lurin 0.1992 g Phloroglucid, also fast so viel wie bei der ersten Spaltung.

Spaltung des Apigenins. 0.2140 g Apigenin wurden in einem sil-bernen Kölbchen durch 1½-stündiges Erwärmen mit 10 ccm konzentrierter Kalilauge (1 Tl. KOH:1 Tl. H₂O) gespalten. Es wurden 0.2043 g Kon-den-sationsprodukt erhalten, also 0.0909 g wasserfreien Phloroglucins gefunden, während sich für eine vollkommene Spaltung 0.0998 g berechnen.

Bei einigen anderen Flavonderivaten waren die Phloroglucin-Aus-beuten schwankend, und es mußten eingehende Untersuchungen unter-nommen werden, sollte man die besten Bedingungen für womöglich glatte Spaltung durch Alkalien auffinden.

Fällung von Resorcin.

Auch dieses Phenol ist mittels Furols in salzsaurer Lösung fäll-bar. Es kam reinstes (aus Benzol umkrystallisiertes) Resorcin zur

Anwendung und zur Fällung wurde die 3-fache Menge Furol benutzt. Das Furol-Resorcid wurde auf dieselbe Art filtriert und getrocknet, wie wir oben beim Phloroglucin angaben. Zuerst stellten wir die Ausbeuten an Kondensationsprodukt in Gegenwart von 12-proz. Salzsäure und dem Gesamtvolumen 100 ccm fest. Wir erhielten dabei folgende Zahlen:

Resorcin (R)	F	H Cl	Gesamt- volumen	Ein- wirkungs- dauer	Kon- densations- produkt	G
g		%	ccm	Stunden	(G)	R
0.001	0.003	12	100	24	nicht wägbare	—
0.010	0.030	»	»	»	0.0173	1.73
0.025	0.075	»	»	»	0.0487	1.948
0.050	0.150	»	»	»	0.1027	2.054
0.100	0.300	»	»	»	0.2070	2.070
0.200	0.600	»	»	»	0.4238	2.119
0.300	0.900	»	»	»	0.6483	2.161
0.400	1.200	»	»	»	0.8809	2.202

Wird 9-proz. Salzsäure als Kondensationsmittel angewendet, so sinkt der Quotient $\frac{\text{Produkt}}{\text{Resorcin}}$ merklich, wie aus der folgenden Tabelle zu entnehmen ist:

Resorcin (R)	F	H Cl	Gesamt- volumen	Ein- wirkungs- dauer	Kon- densations- produkt	G
g		%	ccm	Stunden	(G)	R
0.010	0.030	9	100	24	0.0110	1.10
0.020	0.060	»	»	»	0.0325	1.62
0.040	0.120	»	»	»	0.0779	1.94
0.060	0.180	»	»	»	0.1216	2.02
0.080	0.240	»	»	»	0.1630	2.03
0.100	0.300	»	»	»	0.2035	2.03

Fällung von Phloroglucin resp. Resorcin in Gegenwart anderer Phenole.

Es war wichtig, festzustellen, inwieweit sich andere mit Furol schwieriger oder leichter kondensierende Phenole unter den bei der Phloroglucin- resp. Resorcin-Bestimmung herrschenden Bedingungen verhalten werden, denn es konnte daraus vorausgesehen werden, ob und in welchem Maße sie auf die Ergebnisse störend wirken werden.

Wir lösten zu diesem Zwecke je 0.1 g verschiedener Phenole in 100 ccm 12-proz. bzw. 9-proz. Salzsäure, fügten die 3-fache Menge (auf das Phenol berechnet) Furol zu und ließen 24 Stunden bei ge-

wöhnlicher Temperatur stehen. Das gewöhnliche Phenol, ferner Hydrochinon, Toluhydrochinon, Brenzcatechin und Oxy-hydrochinon zeigten sich dabei als mit Furol schwierig kondensierbar, während die 3 Kresole, ferner einige Xylenole und insbesondere das Pyrogallol, Orcin und Diresorcin unter den oben erwähnten Bedingungen große Ausbeuten an Furol-Kondensationsprodukt lieferten:

Phenol	Gewicht g	HCl %	Gesamt- volumen ccm	Nach 24 Stunden	Gewicht des Kondensations- produkts g
Phenol	0.1	12	100	{ geringer, grauer Niederschlag }	0.002
»	»	9	»	kein Niederschlag	—
<i>o</i> -Kresol	»	12	»	{ schwarzer, schmieriger Niederschlag }	—
<i>m</i> - »	»	»	»	»	—
<i>p</i> - »	»	»	»	»	—
1.4.5-Xylenol	»	9	»	Niederschlag	0.0320
1.2.4- »	»	»	»	»	0.0121
1.3.4- »	»	»	»	»	0.0120
Brenzcatechin	»	12	»	»	0.0050
»	»	9	»	kein Niederschlag	—
Orcin	»	»	»	reichlicher Niederschlag	0.1172
Hydrochinon	»	12	»	kein Niederschlag	—
»	»	9	»	»	—
Toluhydrochinon	»	»	»	geringer Niederschlag	0.0014
Pyrogallol	»	12	»	reichlicher Niederschlag	0.219
Diresorcin	»	9	»	»	0.0935

Man sieht daraus, daß die Gegenwart von gewöhnlichem Phenol und von Hydrochinon keinen praktisch nachteiligen Einfluß auf die Brauchbarkeit der Fällungsmethode für Phloroglucin und Resorcin ausübt. Diese Voraussetzung hat sich bei Versuchen mit Phenolgemischen in der Tat erfüllt, wie folgende Zahlen zeigen:

Gesamtvolumen 100 ccm, HCl-Konzentration 9 %		
Angewendet		Gefunden
0.0046 g wasserfreies Phloroglucin	{ 0.1300 g Phenol 0.1500 g Hydrochinon 0.1000 » » }	0.0048 g wasserfreies Phloroglucin
0.0308 g wasserfreies Phloroglucin		0.0308 g wasserfreies Phloroglucin
0.070 g wasserfreies Phloroglucin		0.0785 g wasserfreies Phloroglucin
0.070 g Resorcin	0.1100 g Phenol	0.073 g Resorcin
0.036 » »	0.2000 » »	0.042 » »
0.0500 » »	0.0900 g Hydrochinon	0.0513 » »
0.0120 » »	0.1200 » »	0.0155 » »

Es ist also möglich, Phloroglucin sowie Resorcin auch in Gegenwart von Phenol oder Hydrochinon mit Furool mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Recht störend wirken dagegen vorhandene größere Mengen von Brenzcatechin. Es wird nämlich in Gegenwart dieses Phenols die Menge des Phloroglucins und besonders diejenige des Resorcins regelmäßig zu hoch gefunden, desto höher je größer die Menge des Brenzcatechins im Verhältnis zu dem zu bestimmenden Phenol war. Es wird daher ratsam sein, eventuelle größere Mengen von Brenzcatechin vorher durch Fällen mit Bleizucker zu entfernen und erst das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat weiter zu analysieren.

Als praktisches Beispiel der Anwendung unserer Methode für die Bestimmung von Resorcin neben Hydrochinon führen wir die Spaltung des Euxanthon an:

I. 1 g Euxanthon (von der Firma Schuchardt bezogen) wurde in einer Silberschale mit einer mehrfachen Menge Natron und wenig Wasser bis zur Entfärbung auf direkter Flamme erhitzt, wozu eine ziemlich hohe Temperatur nötig war. Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst, sofort mit Salzsäure übersättigt und zweimal mit Äther gründlich ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurden die eventuell vorhandenen Carbonsäuren durch Schütteln mit wäßrigem Ammoniumcarbonat entzogen, sodann die Ätherschicht abgedampft und im Vakuum getrocknet. In dem so erhaltenen Gemenge von Resorcin und Hydrochinon, das 0.1863 g wog, wurde das erstere Phenol durch unsere Furolmethode bestimmt. Es wurden 0.0891 g Resorcin gefunden, woraus sich ergibt, daß das durch Spaltung des Euxanthon erhaltene Phenolgemenge 47.8 % Resorcin enthielt.

II. Bei einem zweiten Versuche führten wir die Spaltung des Euxanthon unter Einhaltung aller bei quantitativen Analysen üblichen Vorsichtsmaßregeln aus, um die Ausbeute an Resorcin bei der Spaltung von Euxanthon mittels Alkalien festzustellen: 1 g Euxanthon wurde durch Schmelzen mit 20 g NaOH zersetzt. Die Schmelze wurde mit einem eben genügenden Überschuß Salzsäure angesäuert, dann viermal mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mittels Ammoniumcarbonats gereinigt und durch Abdampfen von Äther befreit. In dem resultierenden trocknen Phenolgemisch wurde durch Fällung mit Furool 0.2555 g Resorcin gefunden. Es lieferte also die Spaltung des Euxanthon mit Ätznatron 25.5 % Resorcin.

Die von uns gefundenen Zahlen stimmen gut überein mit der seinerzeit von Graebe¹⁾ gemachten Voraussetzung. Er gab nämlich

¹⁾ A. 254, 295—297.

an, aus 5 g Euxanthon 2.4 g des Resorcin-Hydrochinon-Gemenges erhalten zu haben, und fügt bei, daß es ihm nicht glückte, das Gewichtsverhältnis der beiden genannten Phenole quantitativ zu bestimmen, sondern nur approximativ abzuschätzen, und zwar durch Wägung des daraus durch Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid gewonnenen Fluoresceins. Er schloß aus den dabei erhaltenen Resultaten, daß das aus Euxanthon sich bildende Phenolgemenge aus annähernd gleichen Teilen Hydrochinon und Resorcin zusammengesetzt ist. Durch unsere Analyse wird diese Ansicht Graebes sowohl betreffs des Gewichtsverhältnisses zwischen den beiden Phenolen als auch in Bezug auf die Ausbeute an Resorcin vollständig bestätigt.

Die Anwendung der von uns angegebenen Methode zur Bestimmung von Phloroglucin resp. Resorcin mittels Furols setzt voraus, daß es sich um Phenolgemische handelt, und zwar um solche, die neben Phloroglucin oder Resorcin kein anderes mit Furol leicht kondensierbares Phenol enthalten (vergleiche mit der früher gegebenen Tabelle). Es wäre also durchaus verfehlt, irgendwelche Lösungen ohne vorherige qualitative Untersuchung mit Furol und Salzsäure zu fällen und das dabei eventuell erhaltene schwarzgrüne oder grauschwarze Kondensationsprodukt einfach auf Phloroglucin resp. Resorcin umzurechnen. Phenol-carbonsäuren sind vorher mittels Ammoniumcarbonats zu beseitigen, denn jene von ihnen, welche sich von Phloroglucin resp. Resorcin ableiten, geben — wie wir uns an Phloroglucin-carbonsäure und β -Resorcylsäure überzeugt haben — mit Furol und Salzsäure (12-proz.), obwohl langsamer, ähnliche dunkle Kondensationsprodukte, wie die entsprechenden Phenole. (Ob dies davon herrührt, daß die genannten Carbonsäuren schon in der Kälte in Gegenwart von Salzsäure leicht Kohlendioxyd abspalten, oder ob sie sich als solche mit Furol kondensieren, haben wir nicht untersucht.)

Auch gewisse Gerbstoffe dürfen bei der Bestimmung von Phloroglucin resp. Resorcin mittels Furols nicht anwesend sein, und zwar diejenigen, welche sich mit dem Vanillin-Salzsäure-Reagens carminrot färben und auch mit sogenannten Ligninstoffen + Salzsäure Farbenreaktionen geben¹⁾. Es sind dies z. B. der Gerbstoff von Mimosa, Maletto, Mangrove-Arten usw. Diese liefern mit Furol und 12-proz. Salzsäure schließlich schwarzgrüne Kondensationsprodukte.

Anmerkung. Die Fällung von Resorcin mittels Furols und Salzsäure habe ich auch zu einer einfachen Demonstrierung der bekannten Umlagerungserscheinungen bei der Kalischmelze

¹⁾ Siehe darüber meine Mitteilung »Über ein einfaches Reagens für den Nachweis von Holzstoff in Papier«, Ch. Z. 1913.

von Bromphenolen für Vorlesungszwecke angewendet: Etwas *o*- (oder *p*-)Brom-phenol wird in einem Silbertiegel mit konzentrierter (30-proz. oder stärkerer) Kalilauge übergossen und mit einer kleinen Flamme direkt erhitzt, bis das Gemisch — nach dem Verjagen des Wassers — plötzlich aufschäumt. Sodann wird die Masse in etwas Wasser gelöst, mit etwa 16- oder 20-proz. Salzsäure versetzt und filtriert. Das Filtrat gibt mit Furool einen reichlichen, grauschwarzen Niederschlag von Furool-Resorcid. E. V.

119. W. Fahrion: Fette Öle im Lichte der mesomorphen Polymerisation: Bemerkungen zur gleichnamigen Abhandlung von A. Kronstein.¹⁾

(Eingegangen am 29. April 1916.)

Gegen die Anschauungen Kronsteins habe ich eine Reihe von Einwänden vorgebracht²⁾, und es muß auffallen, daß er, anstatt diese Einwände zu widerlegen, über meine Arbeiten mit Stillschweigen hinweggeht. Er erwähnt nur, daß seine Ansicht — von der Kontaktwirkung des Sauerstoffs gegenüber dem Polymerisationsvorgang — anfangs bekämpft, jetzt aber von verschiedenen Seiten bestätigt worden sei, und zwar durch Engler und Weißberg³⁾, sowie durch Meister⁴⁾. Aber die ersteren reden an der angezogenen Stelle mit keinem Wort von fetten Ölen, sondern bemerken nur ganz allgemein, daß »sehr häufig diejenigen Körper, welche sich autoxydieren, auch die Eigenschaft zeigen, von selbst zu polymerisieren«, und die Annahme Meisters, daß die erste kleine Menge Sauerstoff, welche das Holzöl aufnimmt, den Anstoß zum Gerinnen gebe, ist eben eine Annahme, weiter nichts.

Kronstein hat eine Anzahl fetter Öle der Vakuumdestillation unterworfen. In allen Fällen tritt ein Augenblick ein, wo nichts mehr übergeht und der Destillationsrückstand beim Erkalten fest wird. Beim Holzöl tritt dieser Augenblick sofort ein, d. h. es erstarrt ohne Destillation. Bei den übrigen Ölen ist die Menge des Destillates verschieden und im allgemeinen um so größer, je schlechter das Öl trocknet. Sowohl die Destillate als die Rückstände sind sich sehr

¹⁾ B. 49, 722 [1916].

²⁾ Holzöl und Leinöl, Farben-Ztg. 17, 2530 [1912]. Über das Holzöl und seine Polymerisation, Farben-Ztg. 18, 2418 [1913].

³⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 179.

⁴⁾ Chem. Revue 18, 1 [1911].