

tion versagte Biedermann und Ledoux ¹⁾ beim Nitromesidin, welches ebenfalls als Derivat des Mesitylens die Gruppen NO₂ und NH₂ in der Metastellung enthält. Diese ihrer Zeit ohne hinreichende Erklärung gebliebenen Thatsachen fanden eine solche in dem bekannten, von Körner ²⁾ aufgestellten Satze, welcher besagt, dass der lockernde Einfluss der Nitrogruppe auf die Halogene und verwandte Atomcomplexe nur dann vorhanden ist, wenn sich die Nitrogruppe den anderen Substituenten gegenüber in der Ortho- oder Parastellung befindet.

Dementsprechend wird nun auch das Metanitroanisol durch Ammoniak nicht in Metanitroanilin übergeführt. Wässriges Ammoniak (spec. Gew. 0.93) wirkt bei 160°, wenn man von der Bildung kleiner Spuren von Metanitrophenol absieht, nicht merklich auf Metanitroanisol ein, bei 200° verwandelt es dasselbe im Laufe einiger Stunden in eine braune, humusartige Substanz. Alkoholisches Ammoniak (im Liter circa 38 g NH₃ enthaltend) wirkt ebenfalls erst bei längerem Erhitzen auf 200° ein; hierbei entsteht jedoch nicht Nitranilin sondern kleine Mengen von Metanitrophenol.

Das Metanitroanisol, welches zu meinen Versuchen diente, war durch Zersetzung von Metanitrophenolblei (einer unlöslichen, gelben Verbindung) mit Jodmethyl gewonnen, da sich das Silbersalz durch seine grosse Zersetzlichkeit hierzu untauglich erwies. Die Reaction verlief langsam und war erst nach mehrtägigem Erhitzen auf 150° vollendet. Weit bequemer ist die von Bantlin empfohlene Darstellung aus dem Kaliumsalz, welches letztere ich in grossen, mehrere Zoll langen Prismen des rhombischen Systems erhielt. Mein Metanitroanisol schmolz bei 37° und siedete bei etwa 258° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Münster, Chem. Laboratorium der Akademie.

40. E. Schering: Ueber das Verhalten bleihaltiger, concentrirter Jodkaliumlösungen gegen Schwefelwasserstoff und über bleihaltige Jodkaliumkrystalle.

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bekannt, ist das zur fabrikmässigen Darstellung von Jodkalium verwendete Jod des Handels zuweilen bleihaltig. Eine solche Verunreinigung ist in hohem Grade störend, weil nämlich Jodblei von concentrirten Jodkaliumlösungen aufgenommen, das schliesslich erhal-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 57. Ich möchte bei dieser Gelegenheit bemerken, dass die mehrfach ausgesprochene Ansicht (Remmers, diese Berichte VII, 349; Bantlin, daselbst, 1260), als ob Andreoni und Biedermann die Substitution der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe zuerst beobachtet hätten, irthümlich ist. Ich habe diese Reaction bereits im Jahre 1871 an der Dinitroamidobenzoëssäure (Chrysanissäure) beschrieben (diese Berichte IV, 653).

²⁾ Jahresbericht f. 1875, 365.

tene Jodkalium mithin bleihaltig wird. In concentrirten Jodkaliumlösungen, welche einen Bleigehalt besitzen, bringt Schwefelwasserstoff zu Anfang zwar einen Niederschlag von Schwefelblei hervor, indess lässt sich auf diese Weise auch bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht alles Blei entfernen; denn das klare Filtrat liefert beim Eindampfen citronengelbe, bleihaltige Krystalle.

Zur vollständigen Entfernung des Bleis aus dem Jodkalium ist es nöthig, die Lösung desselben stark zu verdünnen, und sie dann durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

Die Form der erhaltenen Krystalle zeigt einige Abweichungen von der der bleifreien Jodkaliumkrystalle. Während sowohl die porzellanartig weissen, wie die durchsichtigen Jodkaliumkrystalle gewöhnlich un-

Fig. 1.

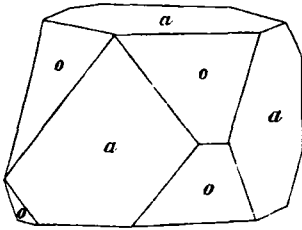


Fig. 2.

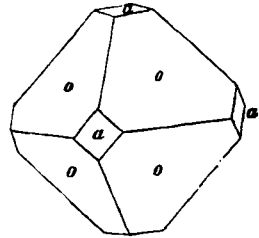


Fig. 3.

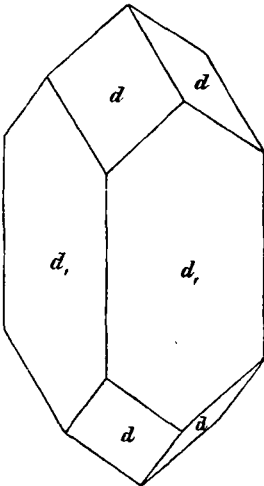
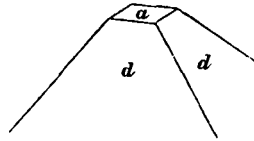


Fig. 4.



symmetrische und dadurch prismatisch erscheinende Würfel darstellen, zeigten die bleihaltigen Krystalle, nach Herrn Rammelsberg, welcher die Güte hatte, dieselben zu bestimmen, hauptsächlich folgende, durch die vorstehenden Figuren wiedergegebenen Formen:

1) Würfel herrschend, das Octaëder untergeordnet, aber stets un-symmetrisch, mit theils grossen, theils kleinen Flächen auftretend wie in Fig. 1. Unter den bestimmten Krystallen fanden sich sieben Exemplare dieser Art, ferner

2) ein einzelner, ziemlich symmetrischer Krystall, bei dem das Octaëder *o* herrschend, der Würfel *a* untergeordnet ist (Fig. 2);

3) ein nach einer Axe verlängertes Granatoëder (scheinbar quadratisches Prisma) *d*, mit vierflächiger Zuspitzung (Fig. 3); selten findet sich an einer Ecke eine Würfelfläche (Fig. 4).

41. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation von Chinin vermittelt Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach derselben Methode wie das Anilin und Toluidin¹⁾ haben wir auch das Chinin oxydirt, nur haben wir zur Beschleunigung der Reaction statt des Wasserbades ein Chlorcalciumbad angewandt, welches gestattet, die Flüssigkeit in dem Oxydationskolben zum Kochen zu bringen.

Wir verwandten das Chinin als schwefelsaures Salz; zu den quantitativen Versuchen wurde es vorher bei 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Verbraucht wurden 8.5 bis 9.5 g Kaliumpermanganat und 16 g getrocknetes schwefelsaures Chinin. Bei Portionen von 20 g währte die Oxydation beiläufig 12 Stunden.

Die Menge der Oxalsäure, welche erhalten wurde, schwankte zwischen 22 und 26 pCt. derjenigen Menge, welche hätte erhalten werden können, wenn aller Kohlenstoff zu Oxalsäure oxydirt worden wäre.

Die Ausbeute an Ammoniak betrug in drei verschiedenen Operationen 41.2, 41.5, 43.4 pCt. der Menge Ammoniak, welche sich hätte bilden können, wenn aller Stickstoff aus dem Chinin in Ammoniak verwandelt worden wäre. Das Ammoniak wurde in bekannter Weise isolirt und durch Glühen des Platindoppelsalzes bestimmt. Durch den gefundenen Platingehalt wurde zu gleicher Zeit die Abwesenheit anderer Amine dargethan.

Wiewohl die erhaltenen Zahlen die Vermuthung nahe legen, dass bei der Oxydation des Chinins die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak auftritt, ist es uns doch nicht gelungen, der bei dieser Annahme geforderten Zahl von 50 pCt. näher zu kommen. Dieses scheint daher zu rühren, dass ein geringer Theil des Chinins der Zersetzung entgeht. Wir konnten wenigstens aus den abfiltrirten Manganoxiden

¹⁾ Diese Berichte X, 1936; XI, 1202.