

Rübenproducten; Mangan, und wie ich glaube auch Kupfer, hat bereits Dubrunfaut nachgewiesen, doch ist es stets schwierig, alle anderen Quellen, welche Spuren Kupfer liefern können, mit Bestimmtheit auszuschliessen. Das Vorkommen von Cäsium lässt sich mit dem Spektroskop scharf erkennen, und da man, auf Grandeau's Untersuchung hin, fast in allen einschlägigen Werken nur den Rubidiumgehalt der Rübenasche angeführt findet, so sei dieser Umstand hier besonders erwähnt; die Menge des Cäsiums ist aber jedenfalls eine äusserst geringe, denn während Rubidium bis zu 0.2 pCt. vorkommen soll, gelingt bei Cäsium die Abscheidung und quantitative Bestimmung auf keinem der üblichen Wege, zum mindesten nicht aus den, in einem gewöhnlichen Fabriks-Laboratorium zu bewältigenden Mengen Rohmaterial.

643. J. Herzig und S. Zeisel: Beiträge zur Kenntniss der Passivität gewisser Polyketone gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 15. December.)

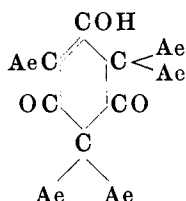
In einer uns soeben zu Gesicht gekommenen Abhandlung¹⁾ zeigt Fr. Kehrmann, dass der Eintritt von Halogen oder Alkyl für Wasserstoff die Reactionsfähigkeit von Parachinonen gegen Hydroxylamin auf die Hälfte herabsetzt oder vollständig vernichtet, je nachdem die Nachbarstellen eines oder beider Carboxyle von der Substitution betroffen werden. Diese interessante Beobachtung giebt uns Anlass, an eine vor Kurzem von uns gemachte Erfahrung²⁾ zu erinnern, die unter denselben Gesichtspunkt zu stellen ist.

Wiewohl die Bildungsweise und das Verhalten des von uns dargestellten Pentaäthylphloroglucins ganz ausser Frage stellen, dass diese Verbindung ein Metadiketon ist, hat sich doch gegen alles Erwarten herausgestellt, dass es auf keinerlei Weise gelingt, diesen Körper in die entsprechende Isonitroso- beziehungsweise Phenylhydrazinverbindung überzuführen, im Gegensatz zum Phloroglucin selbst, dessen Trioxim durch Baeyer bekannt geworden ist. Auch in unserem Falle lässt sich kein anderer Grund für das Versagen dieser bisher für ganz allgemein gehaltenen Reactionen denken als der vollständige Mangel von Wasserstoffatomen an den den Carbonylen benachbarten

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3315.

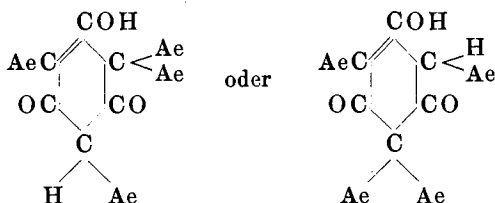
²⁾ Monatsh. für Chemie IX, 217 und 882.

Stellen, wie er aus der für uns für das biscundäre Pentäthylphloroglucin ermittelten Formel



ersichtlich wird.

Aber auch das Tetraäthylphloroglucin, dem die Formel



zukommt, wird weder von Hydroxylamin noch von Phenylhydrazin, die Versuchsbedingungen mögen welche immer sein, verändert.

Es scheint demnach unter Umständen schon die weit vorgeschrittene aber noch nicht ganz vollendete Substitution der Orthowasserstoffatome durch Alkyl die Ersetzbarkeit der Carbonylwasserstoffatome aufzuheben nicht bloss durch den Hydroxylamin- sondern auch durch den Phenylhydrazinrest. Dieser Einfluss einer derartigen Substitution macht sich nicht bloss, wie Kehrman zeigt, bei Chinonen der Ortho- oder Parareihe geltend, sondern auch bei Meta-Diketonen und voraussichtlich noch bei anderen Klassen von Carbonylverbindungen.

Wir werden nicht verabsäumen, das secundäre Hexaäthylphloroglucin, von dem wir bisher eine nur ungenügende Menge in Händen hatten, sowie das secundäre Pentamethylphloroglucin von Margulies und andere Verbindungen, auf die wir in Verfolg unserer Untersuchungen über »Bindungswechsel bei Phenolen« gestossen sind, in der hier angedeuteten Richtung zu prüfen, selbstverständlich ohne im Uebrigen Hrn. Kehrman's Arbeitsgebiet zu tangiren.

Wien, den 13. December 1888.