

und filtrirt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Difurylharnstoff ab. Derselbe ist in den meisten Lösungsmitteln auch in der Hitze schwer löslich und wird am besten aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält ihn so in perlmutterglänzenden Blättchen, deren intensiver Geruch an Eberwurzel (*Carlina acaulis*) erinnert und die bei 128° schmelzen. Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	60.00	59.80 pCt.
H	5.45	5.57 »
N	12.73	12.84 »
O	21.82	— »

Furylurethan,  $C_4H_3O \cdot CH_2NHCOOC_2H_5$ .

Furylamin wurde mit Natronlauge gemischt und zu der gutgekühlten Flüssigkeit die dem angewandten Furylamin äquimoleculare Menge Chlorkohlensäureäthylester hinzugefügt. Beim Durchschütteln der Masse scheidet sich alsbald das Urethan als hellgelbliches Oel aus, welches der wässerigen Flüssigkeit durch Aether entzogen wird. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel von angenehmem Geruch, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Dasselbe destillirt bei 240° als farbloses Oel über, das aber einen widerlichen Geruch angenommen hat, wahrscheinlich durch Beimengung von Spuren gebildeten Furylcarbimids. Die Analyse des Destillats gab auf das Furylurethan stimmende Zahlen. Analyse:

	Ber. für $C_8H_{11}NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
N	8.22	8.42	8.33 pCt.

532. A. Rosenheim: Zur quantitativen Bestimmung der Vanadinsäure in Vanadinwolframiaten.

(Eingegangen am 10. November.)

Am Schlusse seiner Arbeit »Ueber die Doppelsalze der Wolfram- und Vanadinsäure«<sup>1)</sup> behauptet Rothenbach, dass die Violettfärbung, welche bei der Reduction der mit Phosphorsäure versetzten Vanadinwolframate durch schweflige Säure entsteht, nicht auf eine Reduction der als Phosphorwolframsäure in Lösung befindlichen Wolframsäure zurückzuführen sei. »Als Beweis hierfür diene neben den quantitativen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3060.

analytischen Versuchen der Umstand, dass eine Lösung von Vanadintetroxyd, aus der die schweflige Säure völlig entfernt ist, mit Phosphorwolframiaten die schmutzig violette Färbung hervor bringt, deren Veranlassung nach Rosenheim die theilweise erfolgte Reduction der Wolframsäure sein soll.«

Hierbei übersieht Rothenbach folgende Punkte:

1. Ich habe niemals behauptet, dass schweflige Säure die in der Phosphorwolframsäure enthaltene Wolframsäure reducire; vielmehr habe ich in meiner Arbeit gerade die Wirkungslosigkeit der schwefligen Säure auf Wolframsäure betont <sup>1)</sup>.

2. Wenn Rothenbach die Violettfärbung der Phosphorwolframsäure durch eine von schwefliger Säure befreite Lösung von Vanadintetroxyd als Beweis für die Nichtreducirbarkeit der Wolframsäurelösung anführt, so beweist er gerade das Gegentheil von dem, was er beweisen will; denn es ist das Vanadintetroxyd, welches — wie aus seinem Verhalten gegen Eisenoxyd- und ammoniakalische Silberlösung hervorgeht, die es schon in der Kälte sofort, wenn auch nicht quantitativ reducirt — als starkes Reductionsmittel auf die Wolframsäure einwirkt. Dass dem so ist und die violette Färbung nicht etwa der Bildung einer Phosphorsäure, Wolframsäure und Vanadintetroxyd enthaltenden Verbindung ihre Entstehung verdankt, lässt sich dadurch zeigen, dass die Intensität der Färbung lediglich von der Menge der Wolframsäure nicht aber von der Menge des Vanadyls abhängig ist.

Werden gleiche Volumina von Phosphorwolframsäurelösungen von verschiedenem Gehalt mit gleichen Mengen einer Vanadyllösung versetzt, so färben sich dieselben sofort in der Kälte violett, und zwar um so intensiver, je mehr Wolframsäure sie enthalten. Eine Lösung, die in 10 ccm 0.654 g Wolframsäure enthielt, nahm die Färbung einer concentrirten Permanganatlösung an, während eine schwache Lösung (10 ccm = 0.054 g Wolframsäure) nur eine matte violettgraue Farbe zeigte. Dagegen zeigen Vanadyllösungen von verschiedener Concentration mit gleichen Mengen Phosphorwolframsäure versetzt nicht den geringsten Farbenunterschied; schon sehr verdünnte Vanadyllösungen wirken ebenso stark reducierend, wie stark concentrirte.

Nicht also der schwefligen Säure verdankt die Violettfärbung der reducirten Lösungen von Vanadinwolframiaten ihre Entstehung, sondern der Bildung von niederen Oxyden des Wolframs infolge Einwirkung des Vanadintetroxydes auf die von schwefliger Säure nicht reducirte Wolframsäure. Für die Titration der Vanadinsäure durch Permanganat müsste dies ohne Belang sein; denn was der Vanadyllösung an niederem Oxyde fehlt, ist ja bei der Wolframsäure als solches vorhanden; aber

<sup>1)</sup> Dissertation, Berlin 1888, S. 19 und Ann. Chem. Pharm. 251, 201.

die Violettfärbung bedingt, wie Friedheim<sup>1)</sup> hervorgehoben hat, ein mangelhaftes Erkennen der Endreaction, so dass von »verschiedenen Beobachtern Differenzen bis zu 4 pCt. erhalten wurden.«

Die von Friedheim angegebene genaue Trennungsmethode von Wolfram- und Vanadinsäure verdient demgemäss vor der früher von Gibbs<sup>2)</sup> und mir angewendeten indirecten den Vorzug, ist aber von Rothenbach leider überhaupt nicht berücksichtigt worden.

Berlin, im November 1890. II. chem. Institut d. Universität.

**593. Carl Hell und Mejer Wildermann:  
Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf die Halogen-  
derivate des Amylens.**

(Eingegangen am 7. November.)

Während die diprimären Bromide der Olefine von normaler Structur, soweit dieselben untersucht sind, wie Aethylenbromid, Trimethylenbromid bei der Einwirkung von Cyankalium in Alkohol in ziemlich glatter Weise reagiren und nach den Angaben von Henry<sup>3)</sup> circa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an dem Dinitril geben, geht die Cyanirung der Isoverbindungen ausserordentlich schlecht von statten. Schon zahlreiche Versuche wurden von verschiedener Seite angestellt (z. B. von Bauer und Schuler<sup>4)</sup>, Hell und Schad<sup>5)</sup> mit dem Isamylenbromid, Hell und Rothberg<sup>6)</sup> mit dem Isobutylenbromid u. s. w.) um zu den Dinitrilen beziehungsweise zu den davon sich ableitenden zweibasischen Säuren zu gelangen und darauf eine zweckmässige Darstellungsmethode der Homologen der Bernsteinsäure zu gründen. Es war daher von grösstem Interesse den Ursachen nachzuspüren, welche diese geringe Umsetzung in dem gewünschten Sinne hervorrufen und womöglich ein Verfahren aufzufinden, welches die sonst so bequeme Methode zur Darstellung zweibasischer Säuren mit Erfolg ersetzen kann. Schon von Hell und Schad wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Verhältnisse aufzuklären und eine günstigere Ausbeute an Nitril zu erlangen, jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Als hauptsächlichen Grund der schlechten Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 353.

<sup>2)</sup> Amerik. Chem. Journ. 5, 378.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1885, 328.

<sup>4)</sup> Wiener Acad. Berichte II, Abth. 76, 77.

<sup>5)</sup> Inaug.-Diss. Bern 1886.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XXII, 1737.