

methylanilin¹⁾ und durch Nitrierung von Dimethylanilin²⁾ erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Procente: C 57.83, H 6.03, N 16.87.

Gef. » » 57.93, » 5.65, » 17.22.

Monomethylirtes-*p*-Nitranilin aber wird erhalten, wenn *p*-Nitranilin (3.5 g) mit Jodmethyl (4 g) und Methylalkohol (25 ccm) etwa 1 bis 1¼ Stunde (nicht länger) auf ca. 95° erhitzt wird. Zur Trennung von gleichzeitig gebildetem *p*-Nitrodimethylanilin fällt man mittels Nitrit aus der concentrirt salzsauren Lösung das Nitrosamin, krystallisirt dasselbe aus Alkohol um, bis es den constanten Schmp. 101—102° zeigt, und regenerirt aus diesem durch Kochen mit concentrirter Salzsäure die secundäre Base. Dieselbe erweist sich in jeder Beziehung identisch mit dem oben erwähnten, zweiten Umlagerungsproduct des Diazobenzolsäuremethylesters (Schmp. 150—151°).

Bei dieser Untersuchung hatte ich mich der ausgezeichneten Assistenz des Hrn. Dr. Kuhlemann zu erfreuen; ich danke ihm auch an dieser Stelle für die Hingebung, mit welcher er mir zur Seite stand.

Zürich, Chem.-analyt. Labor. d. eidgenöss. Polytechnicums.

69. Carl Ullmann: Ein Explosionsofen zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren.

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Einem jeden, der einmal mit Einschmelzröhren gearbeitet hat, sind die Aergerlichkeiten bekannt, welche das Zerspringen derselben verursacht. Es sind daher zum Erhitzen unter Druck zuweilen schmiedeeiserne, verschliessbare Röhren vorgeschlagen worden, welche aus naheliegenden Gründen für präparatives Arbeiten wenig, für analytische Zwecke überhaupt keine Aufnahme finden konnten. Man griff immer wieder zum Glasrohr zurück, welches reinlich, leicht und durchsichtig ist, schwer angegriffen wird und zugeschmolzen unbedingt hermetisch schliesst; dem gegenüber steht der Nachtheil der leichten Explosion durch innern Druck.

1) Schraube, diese Berichte 8, 620.

2) Weber, diese Berichte 10, 761; Wurster, diese Berichte 12, 529. Der Schmelzpunkt wird zu 169, 163 und 162° angegeben; ich fand ihn bei Wurster bei 162°. Die Angabe Weber's, dass *p*-Nitrodimethylanilin keine Base ist, ist unrichtig, es löst sich, wie schon Wurster angiebt, in kalter concentrirter Salzsäure farblos auf und wird durch Wasser gelb wieder abgetrennt.

Um nun diesen Nachtheil entweder vollständig zu überwinden oder wenigstens den Procentsatz der Explosionen bedeutend herabzumindern, habe ich versucht, das Glasrohr während des Erhitzens einem äussern Druck zu unterwerfen. Ist dieser äussere Druck grösser wie der innere, so wird das Glasrohr nicht explodiren. Ist der äussere gleich oder kleiner wie der innere Druck, so wird die Wandung keinen oder nur die Differenz des innern und äussern Druckes auszuhalten haben. Die Versuche haben gezeigt, dass die thatsächlichen Verhältnisse der von vornherein einleuchtenden Idee durchaus entsprechen.

Ich benutze Mannesmann'sche Stahlröhren, welche mit einem Druck von 600 Atmosphären geprüft sind. In die Röhre *R* (s. Fig. 1)

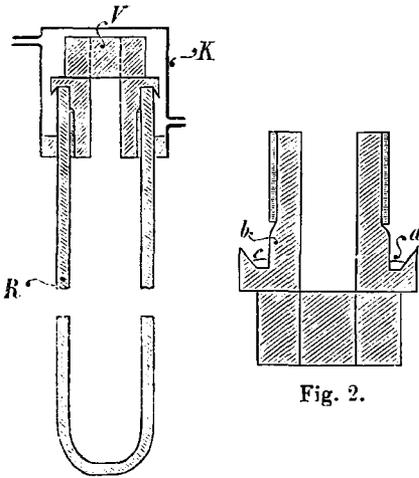


Fig. 1.

gebe ich etwa 40 bis 70 ccm Aether, trockenes Benzin oder sonst eine passende Flüssigkeit¹⁾, alsdann die mit dem Reactionsmaterial wie gewöhnlich gefüllte und zugeschmolzene Glasröhre. Auf die Röhre passt die Verschraubung *V*. Um den Verschluss gut abzudichten, verfähre ich folgendermaassen: Ich stelle den Verschlusskopf umgekehrt (Fig. 2). In einem Porzellan-tiegelchen oder einem eisernen Küchenlöffel schmelze ich etwas Blei und giesse dasselbe so in die Rinne *a*, dass ein geschlossener Bleiring entsteht, welcher die Rinne ungefähr zur Hälfte ausfüllt. Alsdann

Fig. 2.

schraube ich mit Hülfe von Schraubstock und Schraubschlüssel den Verschluss, etwas geölt, kräftig auf die Röhre. Das Blei presst sich über die Fläche *c* hinaus, ebenso an *b* entlang, bis in die ersten Schraubengänge der Röhre hinein. Eine solche Dichtung kann also nach der Abnutzung leicht erneuert werden. Um die Temperatur von 300° überschreiten zu können (Schmelzpunkt des Bleis 324°), sind die Röhren auf Vorschlag von G. Walz in Heidelberg mit dem aufschraubbaren Kühler *K* versehen worden, welcher die Kühlung der Bleidichtung mit Wasser gestattet.

¹⁾ Wegen der Angreifbarkeit der Silicate darf Wasser natürlicher Weise nicht gewählt werden.

Machen wir die Annahme, dass für irgend einen Versuch, bei einer bestimmten Glassorte der hohe Satz von 10 pCt. Einschmelzröhren seither explodierten, so müssten, wenn das seitherige Verfahren mit dem vorliegenden verglichen werden soll, 20 Röhren erhitzt werden, bis die Wahrscheinlichkeit vorhanden wäre, dass eine Explosion erfolgte, d. h. dass sich ein einziger Vergleich böte. Abgesehen von dem sehr bedeutenden Aufwand an Zeit, Arbeit und Unkosten, welchen die Aufstellung einer Versuchsreihe auf diese Art erforderte, fehlte schliesslich ein Kriterium dafür, ob das Verfahren oder ein Zufall die Haltbarkeit der betreffenden Röhren beeinflusst hätten. Es mussten daher die Versuche zweckentsprechend gestaltet werden. Daher wählte ich Glasröhren mit dünner Wand oder von geringer Qualität, bei welchen bei starkem Druck mit Sicherheit Explosion zu erwarten war. — Zu Versuch und Gegenversuch benutzte ich stets dasselbe Stück Glasrohr, welches ich in der Mitte aus einander zog. Das Füllen geschah gleichmässig. Diejenige Glasröhre, welche ich für die weniger sicher zugeschmolzene hielt, kam zum Versuch im Stahldruckrohr zur Verwendung (Röhre B). Im Uebrigen fand die Erhitzung gleichzeitig und unter möglichst gleichen Umständen statt.

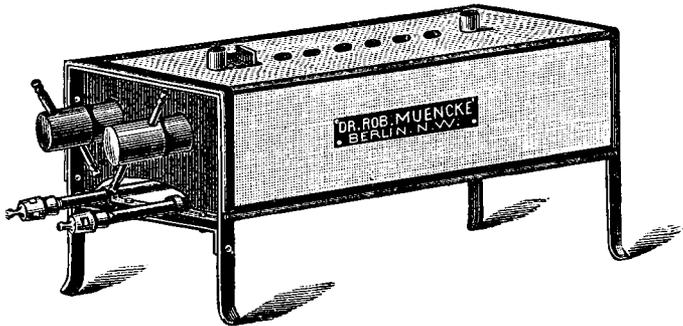
1) Dünnwandiges Kühlrohr; 1/3 mit Aether gefüllt.		2) Dünnwandiges Kühlrohr; zur Hälfte etwa mit 20 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19) gefüllt.	
A	B	A	B
Explodirt bei 190—192° zu Pulver.	Aussen ca. 70 ccm Aether. Auf 222° erhitzt. Bleibt ganz.	Explodirt bei 187° zu Pulver.	Aussen 75 ccm Aether und ca. 15 g Aetzkalk ¹⁾ . Bei 220° noch ganz.
3) Dünnwandiges Kühlrohr; zur Hälfte ungefähr mit je 20 ccm Alkohol gefüllt.		4) Dickwandiges Kaliglasrohr (Carius'sche Bestimmung) Je 0.5000 g Thiocarbanilid 6.0 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.52).	
A	B	A	B
Explodirt bei 219° zu Pulver.	Aussen 70—80 ccm Alkohol. Auf 239° erhitzt. Bleibt ganz.	Explodirt bei ca. 220—225°.	Aussen 70—80 ccm Aether und ca. 15 g Kalk. 1 1/2 Std. auf ca. 265—270° erhitzt. Bleibt ganz.

¹⁾ Der Aetzkalk sollte bei etwaiger Explosion die Stahlröhre vor Einwirkung der Säure schützen.

5) Dünnwandiges Kühlrohr, $\frac{1}{3}$ mit Aether gefüllt, bis 260° erhitzt mit Aetherdampfdruck von aussen. Nunmehr wurde die Bleidichtung weggeschmolzen. Der äussere Druck entwich heftig — die Glasröhre platzte.

6) Eine dünnwandige Glasröhre zur Hälfte mit Alkohol gefüllt, wurde eine Stunde lang auf $270-280^{\circ}$ erhitzt. Aussen befand sich neben $60-70$ ccm Benzin, $30-40$ ccm Wasser. Die Röhre explodirte nicht. Sie war von aussen durch Wasserdämpfe corrodirt und mit einem dicken, weissen Belag bedeckt, sodass die Wandstärke nicht mehr so dick war wie diejenige gewöhnlicher Probirröhrchen, Bruchtheile eines halben Millimeters. Dieses jedenfalls auch qualitativ sehr geschwächte Glas hatte also den sehr bedeutenden Druck durch äusseren Gegendruck aushalten können.

Dieses sind Resultate der von mir hinter einander angestellten Versuche und sind seither gleich günstige auch von anderer Seite gewonnen worden.



Der Firma Dr. Robert Muencke in Berlin NW. habe ich die Herstellung dieser Schiessöfen übertragen ¹⁾ und gebe ich in obenstehender Abbildung eine von den verschiedenen Formen, in welchen die Firma die Oefen vorrätig hält.

Frankfurt a/M., 29. Januar 1894.

70. Emil Fischer und Robert S. Morrell: Ueber die Configuration der Rhamnose und Galactose.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Während die Configuration der Hexosen, welche sich um den Mannit gruppiren, seit einigen Jahren festgestellt ist, fehlte es bisher an sicheren Anhaltspunkten, um für die Glieder der Dulcitreihe räumliche Formeln zu entwickeln.

¹⁾ Vergl. D. R.-P. 68536.