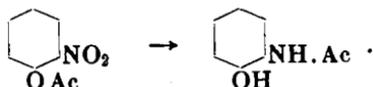


303. K. Auwers: Ueber eine Atomwanderung.

[Vorläufige Mittheilung.]

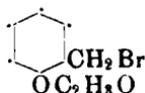
(Eingegangen am 26. Juni.)

Vor Kurzem berichtete Einhorn¹⁾ über eine eigenthümliche Atomwanderung, die bei der Reduction acylierter *o*-Nitrophenole stattfindet. Bei dieser Reaction wandert nämlich der Säurerest von dem Sauerstoffatom in die neu entstandene Amidogruppe:



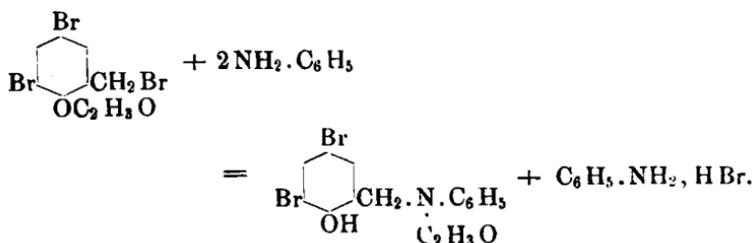
Mit dem Studium einer ganz analogen Reaction bin ich schon seit längerer Zeit beschäftigt.

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über Phenolbromide beobachtete ich, dass bei der Einwirkung von Basen auf Acetylverbindungen von dem Schema



vielfach neben dem Ersatz des Halogenatoms durch den Rest der Base ein Uebertritt des Acetyls vom Sauerstoff an den Stickstoff erfolgt.

Lässt man beispielsweise in benzolischer Lösung auf die Acetylverbindung des Dibrom-*o*-oxybenzylbromids²⁾ bei erhöhter oder gewöhnlicher Temperatur Anilin einwirken, so entsteht das Dibrom-*o*-oxybenzylacetanilid:



Die Constitution des Reactionsproductes, das bei 152° schmilzt, ergibt sich erstens aus seiner Löslichkeit in verdünnten, wässrigen Alkalien, von denen es auch beim Kochen nicht verändert wird; zweitens aus seiner Bildung durch Einwirkung von kaltem oder mässig erwärmtem Essigsäureanhydrid auf Dibrom-*o*-oxybenzylanilin; drittens

¹⁾ Ann. d. Chem. 311, 34.²⁾ Ann. d. Chem. 302, 150.

endlich aus seiner Ueberführbarkeit in eine Diacetylverbindung, die durch Digestion mit alkoholischem Kali in das ursprüngliche Monoacetat zurückverwandelt wird.

Ausserdem wurde die empirische Zusammensetzung des Körpers durch eine Brombestimmung festgestellt.

0.1286 g Subst.: 0.1210 g AgBr.

$C_{15}H_{13}O_2NBr_2$. Ber. Br 40.10. Gef. Br 40.03¹⁾.

Nach den bisherigen Versuchen findet diese Atomwanderung nur bei *o*-Oxybenzylverbindungen statt, nicht bei den isomeren Meta- und Para-Derivaten. Primäre aromatische Amine scheinen die Umlagerung regelmässig hervorzurufen; secundäre wirken verschieden, indem einzelne die Acetylgruppe abspalten, während andere ohne Nebenreaction die Stelle des Halogenatoms einnehmen.

Weitere Versuche, die den Einfluss der Natur sowohl der einwirkenden Base, wie des Säurerestes auf den Verlauf der Reaction feststellen sollen, sind noch im Gange.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

304. G. v. Knorre: Ueber die Bestimmung des Cers.

(Eingegangen am 25. Juni.)

In einer Arbeit »Ueber die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden« habe ich im Jahre 1897 eine bequeme und rasch ausführbare Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Cers beschrieben²⁾, welche auch bei Gegenwart von Thor, Lanthan und Didym zum Ziele führt, sowie eine Bestimmung von Cerioxyd neben Cerooxyd gestattet.

Die Methode beruht darauf, dass die gelb bis orange gefärbten Cerverbindungen bei Gegenwart freier Säure durch Wasserstoffsperoxyd glatt zu farblosen Ceroverbindungen reducirt werden, gemäss den Reaktionsgleichungen:



oder



Die vollendete Reduction der Cerdioxydlösung lässt sich leicht durch den Eintritt vollkommener Entfärbung erkennen.

Zur Ausführung des Verfahrens versetzt man dementsprechend die Cerioxydsalzlösung nach vorherigem Ansäuern in der Kälte mit

¹⁾ Die Darstellung und Analyse der Substanz wurde von Hrn. W. Richter ausgeführt.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 685—688 und S. 717—725.