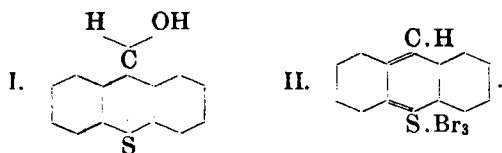


bezeichnendes Reductiionsproduct übergeführt werden. Demselben kommt Formel I zu:



Das Thioxanthidrol zeigt genau wie das Xanthidrol das Verhalten einer Pseudobase. Es löst sich in Mineralsäuren mit intensiver, orangerother Farbe auf; die Lösungen sind viel beständiger und viel stärker gefärbt als diejenigen des Xanthidrols.

Aus der bromwasserstoffsäuren Lösung entsteht durch Einleiten von Bromdämpfen das in kupferrothen, prachtvoll goldglänzenden Blättchen ausfallende Perbromid. Demselben kommt Formel II zu.

Bemerkenswerth ist noch die Thatsache, dass der Ersatz des Oxoniumsauerstoffs durch den Thioniumschwefel eine ganz bedeutende Verstärkung des chromophoren Charakters des betreffenden Moleküls bedingt.

Ich hoffe, bald Eingehenderes über die Carbothioniumsalze mittheilen zu können.

Da mit Beginn des Semesters eine grössere Anzahl von Arbeiten über »quaternäre« Carboxonium- und Carbothionium-Salze in Angriff genommen werden, so möchte ich bitten, mir die Bearbeitung dieses Gegenstandes einige Zeit zu überlassen oder mich von einschlägigen Arbeiten benachrichtigen zu wollen.

Meinen Assistenten, den Herren Dr. Berl und Dr. Bindschedler, die mir bei dieser Untersuchung behülflich waren, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, September 1901.

**496. O. Kym: Ueber die Einwirkung von Natriumnitrit auf  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid.**

(Eingegangen am 1. October 1901.)

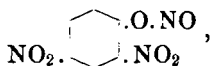
Gelegentlich der Vermengung einer alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol (1 : 3 : 4) mit einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit im Reagensglase wurde beobachtet, dass die anfangs farblose Mischung sich bald intensiv gelb färbte und bei weiterem Stehen tiefgelb gefärbte, lange Krystallnadeln absetzte, die vom angewandten Dinitrochlorbenzol durchaus verschieden waren. Die nächstliegende Vermuthung, es möchte sich unter diesen Verhältnissen Trinitrobenzol

gebildet haben, erwies sich rasch als unzutreffend, da sich die gelben Krystalle glatt in wenig warmem Wasser lösten; ihre weitere Untersuchung ergab denn auch, dass sie lediglich aus Dinitrophenolnatrium bestanden.

Um eine grössere Menge der gelben Krystalle zur Untersuchung zu gewinnen, wurden 2 g Dinitrochlorbenzol in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt, in der Weise, dass beim Vermischen der Lösungen von keinem der beiden Körper etwas ausgefällt wurde. Die Mischung färbte sich bald gelb; zur Beschleunigung der Reaction wurde sie einige Zeit auf dem Wasserbade rückfliessend im Sieden erhalten. Beim Erkalten schied sich ein tiefgelber Krystallbrei ab. Dieser wurde abfiltrirt (Filtrat A) und auf Thon getrocknet. Er löste sich in warmem Wasser klar und ohne Rückstand; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zur gelben, wässrigen Lösung entfärbte sich diese und schied einen blassgelben, fast weissen, krystallinischen Niederschlag ab, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Es wurden so blassgelbe Krystalle erhalten, die den festen Schmp.  $114^{\circ}$  zeigten und sich als reines Dinitrophenol erwiesen. Zur Identificirung wurden die erhaltenen Krystalle ferner durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in das Benzoat übergeführt und auch dieses ganz rein erhalten in Gestalt glasheller, derber Prismen vom festen Schmp.  $132-133^{\circ}$ .

Das Filtrat A wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; es blieb eine tiefgelbe Krystallmasse zurück, die sich in wenig warmem Wasser bis auf einige Flocken glatt löste. Mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt, entwickelte die Lösung reichlich Salpetrigsäure-Gas und zugleich schied sich das Dinitrophenol aus, das wie früher identificirt wurde. Aus 2 g Dinitrochlorbenzol wurden 1.8 g Dinitrophenol erhalten; die Umsetzung erfolgt somit völlig quantitativ.

Alle Versuche, die Anwesenheit eines Zwischenproducts, des Salpetrigsäure-Esters:



zu constatiren, blieben erfolglos. Arbeitet man in der Kälte und starker Verdünnung, so verläuft die Reaction ganz ebenso wie beschrieben; nur muss man das Gemisch dann längere Zeit, etwa einen Tag, stehen lassen. Auch hier ist die Umsetzung vollständig, unverändertes Dinitrochlorbenzol wird nicht zurückgewonnen. Leitet man Salpetrigsäure-Gase in eine kalte, ätherische Lösung von Dinitrochlorbenzol bis zur Uebersättigung und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so bleibt das Dinitrochlorbenzol völlig rein und unangegriffen zurück, eine Reaction findet nicht statt.

### Pikrylchlorid und Natriumnitrit

reagiren, wie zu erwarten war, noch leichter. Löst man 1 g Pikrylchlorid in etwa 10 ccm kaltem Aceton und giebt dazu 1 g Natriumnitrit, gelöst in wenig kaltem Wasser, so färbt sich die Mischung unter starker Erwärmung und heftiger Entwicklung von Salpetrigsäure-Gasen tief dunkelgelb. Die Reaction ist hier eine momentane und sogleich völlig beendet, was man daran erkennt, dass auf Wasserzusatz kein unverändertes Pikrylchlorid mehr ausfällt. Lässt man die wässrige Acetonlösung freiwillig verdunsten, so bleiben gelbe, glänzende, büschelige Krystall-Nadeln zurück, die sich in warmem Wasser ohne Rückstand lösen. Wird diese tiefgelbe Lösung von Natriumpikrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert, so entfärbt sie sich und scheidet reichlich hellgelbe, feine Krystalle ab. Diese zeigen, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, den festen Schmp. 122° der reinen Pikrinsäure.

Auch hier ist die Umsetzung quantitativ.

Es wurde noch versucht, diese Reaction auf *o*- und *p*-Nitrochlorbenzol auszudehnen; indessen werden diese Körper, selbst bei zwölfstündigem Kochen mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Natriumnitrit, in keiner Weise verändert.

Zürich, Universitätslaboratorium.

### 497. E. Groschuff: Ueber Baryumoxalate. Studien über die Löslichkeit der Salze. IX.

[Mittheilung aus der Phys.-techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1901; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 8. Juli 1901.)

#### A. Neutrales Baryumoxalat.

Ueber die Löslichkeit des neutralen Baryumoxalates liegen nur wenige, unter einander differirende Angaben vor. Nach Buchholz<sup>1)</sup> soll sich ein Theil des Salzes in 200 Theilen Wasser lösen. Souchay und Lenssen<sup>2)</sup> erklären dies für falsch und geben an, dass ein Theil des Monohydrates in 2590 Theilen kalten und 2500 Theilen heissen Wassers löslich sei. Auch diese Werthe haben sich nicht als

<sup>1)</sup> Buchholz, Taschenbuch 1818, 188.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 99, 31.