

Diese Ergebnisse scheinen im Widerspruche zu stehen mit der von Berthelot und Richarz gefundenen Thatsache, dass bei der Elektrolyse der Lösungen, welche weniger als zwei Mol. Wasser auf ein Mol. Schwefelsäure enthalten, Hydroperoxyd in geringer Menge entsteht. Folgende Versuche sollen Aufklärung über diese Frage geben:

Die Lösung enthält:	Voltam. mit H ₂ SO ₄		Voltam. mit der Lösung	
	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂
Auf 1 Vol. H ₂ O + 2 Vol. H ₂ SO ₄ + 0.5 Vol. 3-procentiges H ₂ O ₂	3 2.2	6 4.5	2.5 2	4. 3.
idem 2 Vol. H ₂ SO ₄ + 1 ³ / ₄ Vol. H ₂ O + ¹ / ₄ Vol. 3-procentiges H ₂ O ₂	3.5 6	6.5 12	3 5.5	6. 9.5
idem Dieselbe Lösung bei 50 ⁰	4 4.5	8 9	4 5.3	7.7 8.

Starke Schwefelsäure schützt also das Hydroperoxyd, besonders vor Oxydierung.

Schliesslich will ich bemerken, dass die Vergrösserung der Oberfläche der Elektroden für die Vollständigkeit der Einwirkung der Elektrodengase auf Hydroperoxyd günstig ist. Ebenso wirkt die Verminderung der Stromstärke.

Odessa, chemisch. Laboratorium der Neuruss. Universität.

^{18.}/_{31.} Decembe. 1902.

42. C. Harries: Bemerkung zu E. Bamberger's und M. Tichvinsky's Phenyl-diäthyltriazan.

[Aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 3. Januar 1903.)

E. Bamberger und M. Tichvinsky haben im vorletzten Heft der Berichte¹⁾, allerdings unter besonderem Vorbehalt, ein Phenyl-diäthyltriazan beschrieben, welches sie aus dem Nitrosamin des Phenyl-diäthylhydrazin durch Reduction erhalten haben wollen:

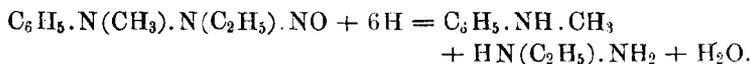
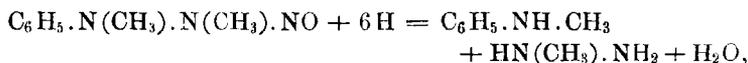


Da ich aber schon früher auf analogem Gebiet gearbeitet habe, und zu abweichenden Resultaten gelangt bin, welche Publication den

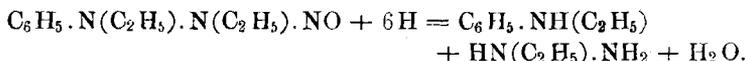
¹⁾ Diese Berichte 35, 4187 [1902].

genannten Autoren anscheinend entgangen ist, sehe ich mich zu folgender Richtigstellung veranlasst:

Ich habe gezeigt¹⁾, dass das Nitrosamin des Phenyl-dimethylhydrazins bezw. des Phenylmethyläthylhydrazins bei der Reduction nach E. Fischer fast quantitativ in Methyl- bezw. Aethyl-Hydrazin und Methylanilin zerfällt gemäss der Gleichung:



Da Bamberger und Tichvinsky nicht mit 50-proc. Essigsäure, wie ich, sondern mit 80-proc. Essigsäure und wenig Zinkstaub gearbeitet haben, konnte immerhin die Reduction anders verlaufen sein. Nun stand mir gerade eine reichliche Menge von Phenylmethyläthylhydrazin-Nitrosamin zur Verfügung, und ich habe dasselbe genau nach der Vorschrift von Bamberger reducirt. Hierbei erhielt ich jedoch nur das gleiche Resultat wie früher: Zerfall in Methylanilin und Aethylhydrazin. Das Erstere wird der alkalisirten Reductions-masse mit Aether entzogen und liefert, mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in abs. Aether versetzt, das Methylanilinoxalat, welches aus Aceton umkrystallisirt bei 95–96° schmilzt. Ebenso schmilzt ein aus reinem Methylanilin bereitetes Präparat. In der ausgeätherten Mutterlauge verbleibt das Aethylhydrazin. Eine weitere Prüfung der Bamberger'schen und Tichvinsky'schen Angaben bestätigte meine Vermuthung, dass das vermeintliche oxal-saure Phenyl-diäthyltriazan weiter nichts ist, als oxal-saures Aethylanilin, entstanden nach der Gleichung:



Die Bildung des Aethylhydrazins ist übersehen worden. Die Verfasser haben für den Schmelzpunkt des Oxalats des Phenyl-diäthyltria-zans 113.5–114.5° angegeben; ganz ähnlich schmilzt Aethylanilinoxalat, welches man bereiten kann durch Fällen einer Lösung dieser Base in abs. Aether mit einer ebensolchen von wasserfreier Oxalsäure. Nach der Analyse besitzt dieses Salz die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{H} \cdot (\text{COOH})_2$; es krystallisirt aus Aceton oder Chloroform in schönen Nadeln und giebt genau die geschilderten charakteristischen Farbreactionen. Uebrigens stimmt die Kohlenstoffzahl der von den Verfassern publicirten Elementaranalyse auch auf Aethylanilinoxalat, während gerade der charakteristische Stickstoffgehalt nicht ermittelt wurde. Bei allen

¹⁾ Diese Berichte 27, 700 [1894].

Verbindungen der citirten Arbeit ist das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung mitgetheilt worden, nur bei dem Triazan, wo es besonders interessant wäre, wird dasselbe verschwiegen, weil eben Aethylanilin nicht reducirt.

Bezüglich des Schmelzpunktes des Aethylanilinoxalats ist noch zu bemerken, dass sich in der Literatur eine Angabe¹⁾ findet, die dem sauren Aethylanilinoxalat den Schmp. 181° zuweist. Nach den von mir angegebenen Versuchen zur Darstellung dieses Salzes erhält man nur immer den Schmp. 112—114°, schnell erhitzt, langsamer 110°, (uncorr.); aus wenig Wasser umkrystallisirt schmilzt es etwas höher als aus Aceton oder Chloroform. Ich habe bisher den Grund dieser abweichenden Befunde nicht ermittelt.

0.1534 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.0883 g H₂O, 0.3193 g CO₂. — 0.1549 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 774 mm).

C₁₀H₁₃NO₄. Ber. C 56.87, H 6.16, N 6.64.

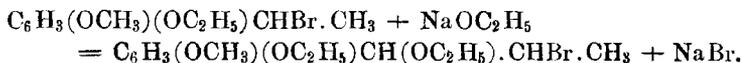
Gef. » 56.76, » 6.39, » 6.70.

43. C. Hell und H. Bauer: Ueber aromatische Propenverbindungen.

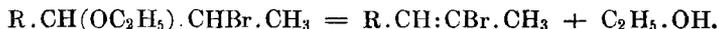
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Januar 1903.)

Nach den Untersuchungen, welche der Eine von uns gemeinsam mit B. Portmann²⁾ über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Isoeugenolätherdibromid ausgeführt hat, verläuft diese Reaction in der Weise, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat ein Bromatom gegen die Aethoxylgruppe ausgetauscht wird:



Durch Erhitzen oder Destilliren im Vacuum spaltet diese Verbindung Alkohol ab und geht in eine β -Brompropenylverbindung über:



Diese gebromte Propenylverbindung hält, ähnlich wie Bromäthylen, Brompropylen etc., das Bromatom fest gebunden. Es ist z. B. nicht möglich, dasselbe durch Kochen mit Kaliumacetat durch den Essigsäurerest auszutauschen; dagegen gelingt es, durch weitere Einwirkung von Natriumäthylat eine Bromwasserstoffabspaltung zu erzielen, sodass ein Allylenderivat resultirt:



¹⁾ Hoogewerff, van Dorp, Rec. d. tr. ch. d. Pays-Bas 6, 373 Anm. [1887]

²⁾ Diese Berichte 29, 616 [1896].