

keit über Nacht gestanden hatte, wurde sie erschöpfend mit Aether extrahirt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten eine hellgraue Krystallmasse, die man aus Wasser, Benzol oder Chloroform umkrystallisiren kann. Die Analyse stimmte auf das erwartete Hydrochinon.

0.18 g Subst.: 0.4123 g CO<sub>2</sub>, 0.1094 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.3, H 6.5.

Gef. » 62.47, » 6.75.

Das Methoxytoluhydrochinon schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 128—129°. Es bildet lange, farblose, meist büschelförmig vereinigte Nadeln. In Alkohol, Aether und Eisessig ist es bereits in der Kälte leicht löslich. Ligroin löst in [der Kälte nur Spuren, in der Wärme wenig auf. Aehnlich verhält sich Wasser, nur löst es in der Hitze leicht. Benzol und Chloroform nehmen in der Kälte wenig, in] der [Wärme viel] auf. Der Körper reducirt leicht Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. In Sodalösung und Kalilauge löst sich die Verbindung mit sich rasch vertiefender, rothbrauner Farbe. Chromsäure oxydirt die wässrige Lösung des Hydrochinons zum Chinon.

### 173. Alfred Stock und Berthold Hoffmann: Ueber das Arbeiten mit verflüssigten Gasen.

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. März 1903).

Häufiger noch als vor einigen Jahren werden heutzutage verflüssigte Gase bei chemischen Arbeiten benutzt. Dazu haben wohl hauptsächlich zwei Umstände beigetragen. Das ist zunächst die leichte Darstellung der flüssigen Luft, des vorzüglichsten und verhältnissmässig wohlfeilen Kühlmittels, und dann die allgemeine Verbreitung der Weinhold'schen Gefässe, welche die Verluste durch äussere Wärme auf ein Minimum herabsetzen. Neben den seit langer Zeit auch technisch schon verweudeten verflüssigten Gasen, wie schwefliger Säure, Ammoniak und Chlor, beginnen wasserfreie flüssige Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelwasserstoff, Phosphor-, Arsen-Wasserstoff u. a. eine wichtige Rolle zu spielen. Nicht nur in der anorganischen, sondern auch in der organischen Chemie lassen sich mit ihrer Hülfe neue Effecte erzielen, wie z. B. Emil Fischer in seinen neuesten Arbeiten gezeigt hat.

Wir selbst haben seit einigen Jahren fast ununterbrochen mit verflüssigten Gasen zu thun gehabt und dabei manche nützlichen Erfahrungen gesammelt. Wir glauben mit deren Veröffentlichung besonders denjenigen Fachgenossen zu dienen, denen das Arbeiten mit verflüssigten Gasen etwas Ungewohntes ist, und welche sich nur gelegentlich dieses Hilfsmittels bedienen wollen.

Unsere Versuche erstreckten sich grösstentheils auf verflüssigtes Ammoniak, lassen sich aber ohne Schwierigkeit mutatis mutandis auch für andere Gase verwerthen.

Zunächst einige Angaben über die Wahl der Röhren. Wir bedienen uns entweder gewöhnlichen Biegerohres oder sogenannten »doppeltgekühlten« leicht schmelzbaren Glases. Angegriffen werden beide Sorten durch die genannten wasserfreien Gase fast garnicht, und auch hohen Drucken halten sie gut Stand, sobald man bei ihrer Auswahl mit einiger Vorsicht verfährt. Man verwerfe Stücke mit Blasen im Glas oder mit Schrammen auf der Oberfläche, wie sie sich meist dort finden, wo aus einer grösseren Zahl Röhren häufig einzelne herausgezogen werden. In Anbetracht des hohen Druckes, um den es sich meist handelt, verwende man auf das Zuschmelzen und Kühlen besondere Sorgfalt; Boden und Capillare seien vollständig gleichmässig in der Stärke, am zweckmässigsten nicht dicker als die übrige Röhre.

Was nun die Dicke und Weite der zu verwendenden Röhren betrifft, so soll man, worauf schon von Anderen häufig hingewiesen ist, die Wandstärke so gering als möglich wählen, weil dann die Gefahr des Springens beim Abkühlen bedeutend vermindert ist. Röhren von 1.2 mm Wandstärke und 10 mm lichter Weite hielten flüssigem Ammoniak bei 100° (etwa 60 Atmosphären Druck) stets stand. Bei grösserer innerer Weite — bis 20 mm — vergrössere man die Wandstärke auf 2 mm. Hat man bedeutendere Substanzmengen zu verarbeiten, so verlängere man die Röhren; über 20 mm lichter Weite hinauszugehen, empfiehlt sich nur dann, wenn die Röhren nicht erhitzt werden sollen.

Die genannten Zahlen weichen sehr erheblich von denen ab, welche Moissan in seiner Abhandlung »Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés«<sup>1)</sup> anführt. Er schreibt z. B. für Aufbewahrung flüssigen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur Röhren von 6 mm innerem und 10 mm äusserem, für Jodwasserstoff gar von 3 mm innerem Durchmesser vor. Diese Verschiedenheit mag zum grossen Theil durch die geringe Widerstandskraft des gewöhnlichen französischen Glases begründet sein.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 133, 767 [1901].

Zur Condensation der Gase bedienen wir uns als Kühlmittels eines mit flüssiger Luft gekühlten Alkoholbades, wie es auch schon von Anderen empfohlen worden ist. Als Gefäss diente ein Weinhold'scher Cylinder, dessen Rand durch eine Gummikappe<sup>1)</sup> vor Berührung mit flüssiger Luft und Springen geschützt war. Die Luft wurde aus der Flasche mittels Gummiballons übergedrückt. In manchen Fällen wird man mit Vortheil zum Kühlen des Alkoholbades das kürzlich<sup>2)</sup> von Ruff beschriebene Verfahren verwenden können. Das zu condensirende Gas wird durch ein langes, an seinem unteren, bis auf den Boden des Rohres reichenden Ende capillar ausgezogenes Rohr zugeleitet. Die Verflüssigung erfolgt am vollständigsten, wenn dasselbe in bereits condensirtes Gas eintaucht. Nachfüllen flüssiger Luft in das Alkoholbad ist bei raschem Gasstrom ungefähr alle Stunde erforderlich. Ist man genöthigt, die Verflüssigung — etwa über Nacht — zu unterbrechen, so bringe man den Alkohol durch eine grössere Menge flüssiger Luft zum Gefrieren, überschichte ihn mit flüssiger Luft und verstopfe die obere Oeffnung des Weinhold-Cylinders um das Rohr herum mit Watte. So hält sich verflüssigtes Ammoniak über 24 Stunden. Das Zuschmelzen des gefüllten Rohres gelingt ohne Schwierigkeit, indem man mit der linken Hand das Rohr sammt dem Weinhold'schen Gefässe hält, mit der Rechten die Capillare auszieht.

Ist der Inhalt des Rohres nicht einheitlich, so empfiehlt es sich meist, dasselbe zu schütteln. Häufig leisten dabei Glasperlen und Schrotkugeln, die man hineingiebt, gute Dienste.

Sind die Wände eines erhitzt gewesenem Rohres nach dem Erkalten mit Substanz bedeckt, die man lieber innerhalb des verflüssigten Gases sähe, so giesst man, wenn das Letztere die Erstere löst, etwas Aether auf den oberen Theil des aufrecht gestellten Rohres. Derselbe bewirkt durch seine Verdunstungskälte, dass etwas von der Flüssigkeit hinaufdestillirt und die Wandungen abspült. Ist die an den Wänden festsitzende Substanz aber unlöslich, so kann man sich oft dadurch helfen, dass man das Rohr in flüssige Luft taucht; die Temperaturerniedrigung veranlasst meist Abspringen der Substanzkrusten von den Rohrwandungen.

Vor dem Oeffnen wird der Rohrinhalt in flüssiger Luft zum Erstarren gebracht. Das Verdampfen des verflüssigten Gases aus dem geöffneten Rohr, welches manchmal zu stürmisch erfolgt, lässt sich dadurch verlangsamen, dass man das Rohr in einen leeren weiteren

<sup>1)</sup> Diese gesetzlich geschützten Gummikappen, deren Anwendung Ersparniss an Weinhold'schen Gefässen bedeutet, sind von der Firma H. W. Wendt, Berlin SW., Zimmerstr. 79, zu beziehen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 429 [1903].

Reagenscylinder stellt. Den Letzteren ersetzt man durch ein Weinhöld'sches Gefäß, falls man ganz langsame Verdunstung — etwa zur Erzielung von Krystallen — wünscht.



In vielen Fällen, wenn es sich z. B. um Isolirung oder Reinigung im Rohr abgeschiedener Krystalle handelt, reichen die einfachen Einschlussrohre, von welchen bisher die Rede war, nicht aus. Dann bedient man sich mit Vortheil der schon vor einigen Jahren beschriebenen Filtrirrohren<sup>1)</sup>. Wir haben ihre Form ein wenig verändert (Fig. 1), indem wir die mittlere Erweiterung, in welche getrocknete Watte als Filtrirmittel kommt, möglichst verkleinerten und die beiden Verengungen an beiden Seiten zu kurzen Halsen verlängerten, welche nach dem Oeffnen Ueberziehen von Gummischläuchen erlauben. Diese Filtrirrohre gestatten die mannigfaltigste Anwendung und leisten dieselben, oder vielmehr noch bessere Dienste als all die z. Th. sehr complicirten Apparate, die bisher bei Arbeiten mit verflüssigten Gasen Verwendung fanden<sup>2)</sup>. Man kann in ihnen beliebig von einer Seite zur anderen filtriren, einen abgeschiedenen festen Körper isoliren und ihn auswaschen, indem man das untere Ende mit der Lösung in warmes Wasser taucht und das obere mit einer Kühlbleischlange, einer in einem weiteren Cylinder befindlichen Kältemischung oder dgl. kalt hält. Dadurch destillirt reines Lösungsmittel durch die Watte hindurch, wäscht die feste Substanz aus und wird durch Kühlen der unteren Hälfte wieder nach unten gesaugt. Das Verfahren lässt sich beliebig oft wiederholen und kann auch dazu dienen, in dem verflüssigten Gase schwer lösliche Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen. Dieselben fallen bei Wiederholung des Destillirens und Absaugens im unteren Theile aus.

Will man in den Filtrirrohren einen festen Körper mit dem verflüssigten Gase in Reaction treten lassen, so bieten sich dazu folgende vier Möglichkeiten:

Man kann erstens die Substanz vor der Verflüssigung in das Rohr bringen; sie zweitens in das verflüssigte Gas eintragen; drittens auf das gefrorene Gas oder viertens endlich in den oberen Raum auf die Watte schütten.

Das erste Verfahren ist häufig deshalb nicht empfehlenswerth, weil beim Verflüssigen des Gases über der Substanz dieselbe sich am Boden so festsetzt und zusammenbackt, dass die Reaction unvollständig bleibt.

<sup>1)</sup> Stock und Blix, diese Berichte 34, 3042 [1901].

<sup>2)</sup> S. etwa Hugot, Ann. de Chimie et de Phys. [7] 21, 11 [1900].

Die zweite Methode bietet den Vortheil, dass man bei offenem Rohr den Verlauf einer Reaction zwischen Schmelz- und Siede-Punkt des betreffenden Gases verfolgen und etwa entwickelte Gase vor dem Zuschmelzen entweichen lassen kann. Sie wird aber schwierig oder ganz unbrauchbar bei Substanzen, die beim Einfüllen bereits mit den Dämpfen des verflüssigten Gases so reagiren, dass sie die Hälse des Rohres verstopfen.

Am häufigsten wird man nach 3 verfahren, ausser wenn die eintretende Reaction zu heftig und mit starker Erhitzung verbunden ist.

Dann lässt man die Substanz zunächst längere Zeit mit den Dämpfen des Gases in Berührung, was bei Anwendung des vierten Verfahrens erzielt wird.

Will man einen Körper gelöst auf einen zweiten einwirken lassen, dann verfährt man mit dem einen nach 1 bis 3, mit dem andern nach 4 und lässt nach dem Zuschmelzen des ersteren Lösung durch Umkehren des Rohres zum zweiten fließen oder löst durch Hinaufdestilliren des Lösungsmittels den zweiten in der oben beschriebenen Weise auf.

Es ist selbstverständlich, dass man in Einzelfällen, wo nämlich die abgeschiedenen Krystalle gross genug sind, keiner Filtrirwatte bedarf, sondern mit einer einfachen Verengung des Rohres zum Ziele kommt, wie es ganz kürzlich Walden und Centnerszwer<sup>1)</sup> thaten.

Schliesslich sei noch eine Abänderung der Filtrirröhren beschrieben, die ununterbrochenes Auswaschen oder Extrahiren, gleichsam ein Auskochen mit dem verflüssigten Gase am Rückflusskühler, gestattet. Hier (Fig. 2) wird im unteren Theile das Lösungsmittel durch Eintauchen in warmes Wasser oder mittels einer Wärm-Bleischlange zum Sieden gebracht. Seine Dämpfe gehen durch das innere, etwa 4 mm weite, unten abgeschrägte Glassrohr in den oberen Theil, werden dort an der durch eine Bleischlange gekühlten Rohrwandung condensirt, durchfliessen die zu extrahirende Substanz und die darunter befindliche Filtrirwatte, um wieder in den unteren Rohrtheil zurückzukehren. Die Filtrirwatte ruht auf einer schwachen Einschnürung des äusseren Rohres und wird durch eine kleine Erweiterung des inneren festgehalten.

Alle beschriebenen Manipulationen wurden hinter mindestens 7 mm starken Glasscheiben von 60 cm Breite und 90 cm Höhe unter dem Abzuge ausgeführt. Starke Lederhandschuhe mit Stulpen gewährten den Händen selbst dann hinreichenden Schutz, wenn ein gerade in der Hand gehaltenes Rohr explo-



Fig. 2.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 438 [1903].

dirte. Man vermeide es, beim Halten eines gefüllten Rohres mit der Hand über die Spitze zu kommen, weil diese bei einer Explosion die grösste Durchschlagskraft zu haben und das gefährlichste Sprengstück zu sein pflegt. Ist man genöthigt, ein mit einem verflüssigten Gase gefülltes Rohr hinter der schützenden Scheibe hervorzuholen, so veräume man niemals, Schutzbrille und Drahtmaske anzulegen.

174. A. Michael und W. W. Garner: Beiträge zur Frage der Isozimmtsäure.

(Eingegangen am 10. März 1903.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> gaben Whitehorne und der Eine von uns an, dass eine alkoholische Lösung von  $\beta$ -Bromallozimmtsäure beim Kochen mit Zinkstaub, ausser der gewöhnlichen und der Allo-Zimmtsäure, in geringerer Menge eine niedriger schmelzende Substanz liefert, welche als eine dritte stereomere Zimmtsäure aufgefasst wurde.

Um festzustellen, ob die vermeintliche Isozimmtsäure nicht einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials ihre Entstehung verdankt, wurde die Darstellung unter Verwendung von sorgfältig gereinigtem Zimmtsäureäthylester statt freier Säure zur Gewinnung von Phenylpropionsäure wiederholt. Wir erhielten im grossen und ganzen die gleichen Resultate wie in der früheren Arbeit, aber gewisse experimentelle Abweichungen veranlassten uns, dieselbe einer Revision zu unterziehen. Wir fanden, dass die angewandten Methoden sich nicht zur Trennung der fraglichen Isomeren eignen, und die Existenz unserer Isozimmtsäure wird dadurch ernstlich in Frage gestellt.

Bei der Reduction der  $\beta$ -Bromzimmtsäure vom Schmp.  $159^{\circ}$  in Gegenwart von absolutem Alkohol erhielten Liebermann und Scholz<sup>2)</sup> etwa 95 pCt. der Theorie an Allozimmtsäure, und bei der Wiederholung dieses Versuches konnten auch wir nur die Entstehung von minimalen Mengen einer niedriger schmelzenden Substanz beobachten. Da die Bildung von grösseren Mengen der bei  $36^{\circ}$  schmelzenden Isozimmtsäure nur bei Anwendung eines nicht ganz wasserfreien (96-procentigen) Alkohols constatirt wurde, so lag der Gedanke nahe, dass unter diesen Versuchsbedingungen vielleicht sich Hydrozimmtsäure neben der Allosäure bildete, und unsere Isozimmtsäure ein Gemisch dieser beiden Verbindungen darstellte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3640 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 950 [1892].