

behält es nunmehr auch bei gewöhnlicher Temperatur bei, im Gegensatz zum Rhodanid und Kobaltcyanid. Die hierbei vor sich gehende Umlagerung wird noch näher studirt.

Analyse des über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Productes; das lufttrockne besass einen Wassergehalt von 4,4 pCt.

1. 0.1313 g Sbst.: 0.0295 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1408 g Sbst.: 0.0315 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . —

2. 0.1280 g Sbst.: 28.8 ccm N (19°, 728 mm). — 0.1592 g Sbst.: 35.9 ccm N (19°, 728 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{S}_6\text{Cr}_2$ . Ber. Cr 15.41, N 24.95.

Gef. » 15.38, 15.32, » 24.70, 24.76.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium. März 1903.

## 207. C. Harries: Zur Kenntniss des $\beta$ -Nitrosoisopropylacetons.

(Eingegangen am 21. März 1903.)

Im letzten Hefte der Berichte haben Bamberger und Seligman<sup>1)</sup> über das  $\beta$ -Nitrosoisopropylaceton eine eingehende Beschreibung veröffentlicht. Ich habe über diesen Körper, obwohl  $4\frac{1}{2}$  Jahre seit der ersten<sup>2)</sup> Publication verfloßen sind, bisher nichts Genaueres berichten wollen, weil sich noch die Untersuchungen des Hrn. Piloty vor Kurzem auf ähnlichem Gebiet bewegten.

Zur Ergänzung der oben citirten Abhandlung will ich jetzt einige Constanten dieses nach meiner Methode leicht zugänglichen Körpers mittheilen, die früher schon von mir festgestellt wurden.

Das  $\beta$ -Nitrosoisopropylaceton kommt wie alle wahren Nitrosokörper<sup>3)</sup> in zwei Modificationen vor, der festen, dimolekularen und der flüssigen, blau gefärbten, monomolekularen Form. Erstere ist nicht flüchtig, geruchlos, Letztere sehr flüchtig, von stechendem Geruch.

Das feste Product schmilzt bei 75—76°, geht dabei in die monomolekulare Form über und siedet als solche unter 765 mm Druck bei 155—156° — bei 157—158° corr. nach Brombenzol —; es destillirt als tiefblaue Flüssigkeit, die merkwürdiger Weise beim Abkühlen Gasblasen entwickelt und dann unter Grünfärbung nicht wieder vollständig erstarrt. Bei der Destillation findet also augenscheinlich eine Zersetzung statt. Dies beobachtet man aber nicht bei im Vacuum gekochten Präparaten. Das feste Product schmilzt erst und siedet dann unter 10—11 mm Druck bei 59—60° als tiefblaue Flüssigkeit, welche sich oft mehrere Stunden in dieser Form erhält und ganz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 695 [1903].

<sup>2)</sup> Harries und Jablonski, diese Berichte 31, 1379 [1898].

<sup>3)</sup> Piloty, diese Berichte 31, 452 [1898].

laugsam unter Entfärbung in die feste Modification übergeht. Zur Reinigung des Nitrosoisopropylacetons eignet sich die Destillation im Vacuum in ausgezeichnete Weise.

Bamberger und Seligman haben gefunden, dass diese Verbindung durch concentrirte, warme Natronlauge unter Gasentwicklung zersetzt wird, während ich in Gemeinschaft mit Jablonski angegeben habe, dass es davon unangegriffen bleibt. Wie ich mich noch einmal überzeugt habe, ist unsere Angabe nicht unrichtig, nur nicht genau genug ausgedrückt. Wenn man, wie Bamberger und Seligman hervorheben, zwischen fester und flüssiger Modification unterscheiden muss, ist es auch nöthig, ihr Verhalten gegenüber Natronlauge getrennt zu behandeln.

Die feste, weisse Substanz, welche wir seiner Zeit allein untersucht haben, wird von Natronlauge nicht verändert, man muss sie erst mit der Natronlauge über ihren Schmelzpunkt erhitzen, dann setzt plötzlich die Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

Es ist also die flüssige Form, welche in der Wärme sofort zerstört wird. Andererseits hat der Versuch gezeigt, dass die flüssige Modification — von der Vacuumdestillation herrührend —, auf Natronlauge gegossen, bei gewöhnlicher Temperatur zum grösseren Theil sofort zum festen dimolekularen Product erstarrt und sich nur zum kleineren Theil zersetzt. Ein Weichwerden der Krystalle beim Stehen über concentrirter Natronlauge habe ich nicht beobachten können.

## 208. C. Liebermann und Th. Zerner: Ueber Phloroglucin-phtalein.

(Eingegangen am 24. März 1903.)

Das Phtalein des Phloroglucins ist 1880 von Link<sup>1)</sup> dargestellt, aber nur wenig eingehend untersucht worden. Auch hat es, wohl seiner schwierigen Reindarstellung und seiner mangelhaften Färbeseigenschaften wegen, seither keine weitere Bearbeitung gefunden. Neuerdings hat diese Verbindung aber für die Frage der Färbung oxydischer Beizen insofern ein grösseres Interesse gewonnen, als sie, die Richtigkeit von Link's Formel vorausgesetzt, ein Isomeres des Galleins<sup>2)</sup> wie des Dioxyfluoresceins<sup>3)</sup> ist, welche beide — das Dioxyfluorescein schon in Gestalt einer ganzen Klasse von Dioxyfluor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 1652 [1880].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2302 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2299 [1901].