

Aldehyde und Phenolaldehyde.

Formaldehyd wurde schon öfters zur Herstellung von Metallhydrosollösungen angewandt (Zsigmondy u. A.). Diese Eigenschaft besitzen auch die höheren Homologen der Fettreihe: Acet-, Propyl- und Valer-Aldehyd. Mit Goldchloridlösung geben sie rothe bis rothviolet gefärbte Sole. Bei Platin und Silber war die Wirkung von Valeraldehyd nicht mehr zu erkennen, die anderen färbten die Platinlösung bräunlich, die Silberlösung schmutzig-grau opalisirend. Unvorsichtiges Erwärmen der Gold- und Silber-Lösungen führt oft zu Spiegelbildung.

Mit Benzaldehyd ist es mir nicht gelungen, eine Solbildung zu Stande zu bringen, wohl aber mit Salicylaldehyd, mit welchem grünliche Goldlösungen und gelbe Platin- und Silber-Lösungen erhalten worden sind.

Vanillin wirkte nur auf Goldchlorid unter Bildung bläulich gefärbter Flüssigkeiten, in welchen aber eine theilweise Metallausscheidung nicht zu vermeiden war. Gegen Platin- und Silber-Lösungen war es indifferent.

Im Anschluss hieran sei noch kurz über die Versuche mit Guajacol berichtet. Die alkoholischen Gold- und Platin-Chlorid-Lösungen werden damit momentan tiefblau gefärbt, und unter successivem Farbenwechsel stellt sich nach einiger Zeit eine grüne Farbe ein, welche längere Zeit bestehen bleibt. Bei richtig bemessener Menge des Reduktionsmittels sollte es hier gelingen, haltbare Organosole dieser Metalle darzustellen.

237. J. Herzig u. J. Pollak: Notiz über Trimethylbrasilon.

(Eingegangen am 6. April 1903.)

Das Trimethylbrasilon haben wir¹⁾ auf einem anderen Wege erhalten, nachdem es bereits von Gilbody und Perkin beschrieben war. Wir haben eine grosse Differenz im Schmelz- resp. Zersetzungspunkt constatiren können, und ausserdem war unser Präparat immer rein weiss, während Gilbody und Perkin von gelben Nadeln sprechen. Obwohl nun sonst kein chemischer Unterschied wahrnehmbar war, konnten wir uns nicht entschliessen, die Identität beider Verbindungen sicher auszusprechen, und nannten unser Präparat demzufolge β -Trimethylbrasilon.

Kostanecki und Lampe²⁾ haben dann bald nachher dieselben Beobachtungen gemacht und sich darüber folgendermaassen geäußert.

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 23, 165 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 1667 [1902].

»Wir glauben, dass das Trimethylbrasilon trotz des bedeutenden Unterschieds im Schmelzpunkt und der gelben Farbe der Krystalle mit unserer Verbindung identisch ist.« Später ging Kostanecki¹⁾ einen Schritt weiter, indem er die betreffenden Angaben von Gilbody und Perkin als uncorrect bezeichnet hat.

Da diese Uncorrectheit zwar behauptet, aber nicht erwiesen war, so hat Herzig²⁾ demungeachtet die Frage nach der Identität des β -Trimethylbrasilons und des Trimethylbrasilons von Gilbody und Perkin als eine offene bezeichnet.

In seiner letzten Publication hält nun in der That Perkin³⁾ seine »uncorrecten Angaben« vollkommen aufrecht, und wir sind in der Lage, nach Versuchen, die Hr. Dr. Altmann ausgeführt hat, dieselben zu bestätigen.

Das bei der Oxydation erhaltene Trimethylbrasilon ist nie rein weiss und schmilzt, wenn es nicht umkrystallisirt wird, bei höherer Temperatur, als von uns und Kostanecki bisher beobachtet wurde. Die Schmelzpunkte waren bei Körpern verschiedener Darstellung 182°, 183—185°, 184—187°, 182—186°, 181—185° (Perkin 184—187° und unter besonderen Bedingungen 191°).

Schon beim einmaligen Umkrystallisiren erniedrigt sich der Schmelzpunkt sofort und bleibt dann trotz wiederholten Umkrystallisirens so ziemlich constant. In dieser Richtung liegen bis jetzt folgende Beobachtungen vor: Perkin aus Benzol 167°; Kostanecki und Lampe 165° (Alkohol); Herzig und Pollak aus Alkohol 160°. Von Altmann ist neuerdings eine Reihe aus Alkohol und Eisessig umkrystallisirter Präparate untersucht und der Schmelzpunkt immer bei 160—162° gefunden worden.

Diese niederen Schmelzpunkte auf eine theilweise Wasserabspaltung und Bildung von Dehydrotrimethylbrasilin zurückzuführen, wie es Perkin versucht hat, halten wir für unstatthaft. Für's Erste bleibt der niedere Schmelzpunkt, wie schon erwähnt, beim weiteren Umkrystallisiren constant und ausserdem liegen ja Analysen derartiger oft umkrystallisirter Präparate vor, welche gar keine Tendenz zur Zersetzung anzeigen.

Weitere Versuche haben vielmehr gezeigt, dass zwei in einander umwandelbare Substanzen vorliegen, indem der Schmelzpunkt von Gemischen sich dem höchsten von Gilbody und Perkin beobachteten Punkt sehr nähert. Mischschmelzpunkte wurden bestimmt bei 181—182°, 183—185° und 190—192°. Eine bei 160—162° schmelzende Verbin-

1) Diese Berichte 35, 4285 [1902]. 2) Chem.-Ztg. 27, 199 [1903].

3) Diese Berichte 36, 48 [1903].

dung wurde mit einer Spur der bei 181—185° schmelzenden Substanz verrieben, wodurch der Schmelzpunkt bis auf 179—180° stieg.

Wie schon Perkin bemerkt, ist es unmöglich, einen scharfen Schmelzpunkt anzugeben, da er als Zersetzungspunkt von der Art des Erhitzens abhängig ist. Die oben erwähnten Temperaturen wurden daher so bestimmt, dass ein niedrighschmelzendes Präparat immer als Vergleichsobject gedient hat, und das Erhitzen ist derart regulirt worden, dass dieses Präparat den Schmelzpunkt bei 160—162° zeigte.

Ein Unterschied im chemischen Verhalten konnte auch diesmal nicht constatirt werden, obwohl wir neue Reactionen in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen haben. Die vorliegenden Thatsachen können also vorläufig nur im Sinne eines vorhandenen Dimorphismus gedeutet werden. Es wird sich aber doch die Beibehaltung der Bezeichnung » β -Trimethylbrasilon« schon deshalb empfehlen, weil dadurch ein Ansporn gegeben ist, eventuell doch vorhandene chemische Unterschiede zu suchen und vielleicht auch zu finden.

Beim Tetramethylhämatoxylon scheinen ähnliche, aber noch complicirtere Verhältnisse obzuwalten, und werden wir gelegentlich noch darauf zurückkommen.

Wien, I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

238. E. Unger und R. Jäger: Ueber Pentosanbestimmungen.
[Mittheilung a. d. Laboratorium f. angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 14. April 1903.)

In Heft 20 des 35. Jahrgangs dieser Berichte hatten wir eine weitere Mittheilung, die Bestimmung von Pentosanen betreffend, in Aussicht gestellt; wir sind nun in der Lage, die Ergebnisse unserer Arbeiten mitzuthemen.

Zur Bestimmung des Furfurols mittels Barbitursäure möge vor allem die Methode selbst und deren Anwendungsform zuerst dargestellt werden.

Auf das Condensationsproduct des Furfurols und der Barbitursäure aufmerksam gemacht, untersuchten wir dessen Verhalten gegen die bei der Destillation verwendete 12-procentige Salzsäure. Es zeigte sich eine geringe Löslichkeit des Productes, doch scheint es nicht verändert zu werden. Lösten wir Furfurol in 12-procentiger Salzsäure, so entstand die Verbindung ebenso, wenn auch etwas langsamer, als wie mit Wasser; sie stellte sich auch durch die Analyse als das gleiche Product heraus:

