

bindungen Ketonen und Aldehyden gegenüber nicht die bekannte Reaktionsfähigkeit von Semicarbaziden mit der Gruppierung CO.NH.NH_2 zeigen, sondern sich völlig indifferent verhalten.

Versuche, in exacter Weise die Anwesenheit der Oximidogruppe zu beweisen, schlugen bis jetzt allerdings fehl: gegen Reductionsmittel sind die Körper recht beständig und werden beispielsweise auch durch Behandeln mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung nicht verändert; gegen salpetrige Säure, die einen so bequemen Abbau der Amidoxime gestattet, verhalten sie sich in einer noch nicht recht verständlichen Weise: bei Zusatz der äquivalenten Menge Mineralsäure zu einer natriumnitrithaltigen, wässrigen Lösung der Verbindungen wird N_2O_3 entwickelt, die Verbindungen selbst bleiben unverändert; bei Gegenwart überschüssiger Säure unterliegen sie dagegen einer tiefgreifenden Zersetzung und Verharzung. Durch das Studium weiterer Reactionen, mit denen der Eine von uns (B.) zur Zeit noch beschäftigt ist, wird es hoffentlich gelingen, in mehr einwandfreier Form die Constitution der Harustoffoxime zu begründen.

612. R. Schenck: Berichtigung.

(Eingegangen am 5. October 1903.)

Durch ein Versehen sind in die Arbeit von mir und F. Zimmermann¹⁾ »Ueber die Spaltung des Kohlenoxydes« einige Zahlenreihen gerathen, denen eine andere als die angegebene Berechnung zu Grunde liegt. Die fettgedruckten Zahlen für die bimolekulare Reactionsconstante der Nickelversuche No. 1 und 2, S. 1240, sind nämlich nicht wie die danebenstehenden für die monomolekulare mit dem Werth $p_0 = 750$ mm berechnet worden bezw. mit 510 mm. Die entsprechenden Werthe sind versehentlich weggelassen, ich trage sie hier nach.

Vers. 1: 0.000351, 0.000413, 0.000365, 0.000251, 0.000191, 0.000081.
» 2: 0.000761, 0.000657, 0.000506, 0.000294, 0.000218.

Die mitgetheilten Werthe sind unter Berücksichtigung der Thatsache erhalten, dass während der Zeit des Füllens und Einstellens bereits eine beträchtliche Umsetzung stattfindet. Wegen der Art der Berechnung verweise ich auf die demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung.

Das Resultat bleibt aber so, wie es mitgetheilt war; die Constanten bei 445° stimmen besser auf die bimolekulare als auf die monomolekulare Reaction.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1231 [1903].

Ein weiterer Fehler findet sich auf S. 1248. In der Columnne für k in Versuch 1 ist die monomolekulare Constante durch den constanten Factor 2 zu dividiren, die bimolekulare Constante damit zu multipliciren. Daraus folgt, dass der angegebene Werth für η nicht richtig ist, er wird 0.118. Es wird auch kaum möglich sein, auf dem angegebenen Wege einen brauchbaren Werth für η zu finden, die Berechnung hat lediglich theoretisches Interesse.

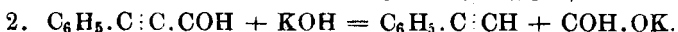
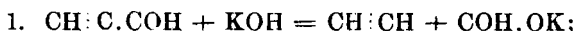
Marburg. Chem. Institut der Universität.

613. L. Claisen: Zur Kenntniss des Propargylaldehyds und des Phenylpropargylaldehyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. October 1903; mitgetheilt i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor etwa 5 Jahren theilte ich mit¹⁾, dass man von dem Acrolein und dem Zimmtaldehyd aus ziemlich leicht zu den entsprechenden Aldehyden mit dreifacher Kohlenstoffbindung, dem Propargylaldehyd $\text{CH}:\text{C}:\text{COH}$ und dem Phenylpropargylaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C}:\text{COH}$, gelangen kann. Ausser der Darstellung und den Eigenschaften der beiden Aldehyde beschrieb ich deren eigenthümliches Verhalten gegen wässrige Alkalien, wodurch sie sehr leicht — schon in der Kälte — in Ameisensäure und Acetylen bezw. Phenylacetylen gespalten werden:



Inzwischen habe ich mich mit den beiden Körpern etwas eingehender beschäftigt und theile von dem Gefundenen Einiges im Folgenden mit.

I. Propargylaldehyd, $\text{CH}:\text{C}:\text{COH}^2$.

Bei erneuter Darstellung des Propargylacetals, $\text{CH}:\text{C}:\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, in grösserem Maassstabe hat sich das früher mitgetheilte, über den Dibrompropionaldehyd und dessen Acetal, $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, hinüberführende Verfahren gut bewährt: aus 1550 g Acrolein wurden 1080 g Propargylacetal erhalten. Stark verlustbringend ist dagegen die Umwandlung des Propargylacetals in den freien Propargylaldehyd wegen der Schwierigkeit, den Letzteren von dem

¹⁾ Diese Berichte 29, 2933 [1896]; 31, 1015, 1017 und 1021 [1898].

²⁾ Gemeinsam bearbeitet mit den HHrn. Peltz und Streitwolf.