

Folglich sind im allgemeinen keine grosse Differenzen, wohl aber kleinere beobachtet worden, und es hat sich gezeigt, dass das Arbeiten mit dem Bloc Maquenne viel weniger angenehm und förderlich ist, als das Arbeiten mit dem Fläschchen. Trotz der sehr praktischen Heizvorrichtung des Blocks dauert das Warmwerden desselben viel länger als dasjenige des Fläschchens, das Wiedererkalten ebenfalls, und die Regelung der Temperatur des Blocks ist weniger leicht zu bewirken als diejenige des Fläschchens. Ferner ist der Block bei leicht sublimirenden Stoffen nur schwer zu benutzen, weil die Letzteren aus den flachen Gruben des Apparates zum grossen Theil schon vor dem Schmelzen fortsublimiren und sich an das bedeckende Glasplättchen setzen.

Der Bloc Maquenne bietet also gegenüber dem Schwefelsäure-Fläschchen keine Vortheile.

49. W. Goodwin und B. Tollens:

Ueber die Zusammensetzung des Furfurolphloroglucids.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

Auf S. 262 des Jahrganges 36 dieser Berichte ist von Tollens angegeben, dass er das mit Phloroglucin aus Furfurolösungen und aus den Furfurol haltenden Salzsäure-Destillaten von Pentosen und Pentosanen gefällte Phloroglucid nie analysirt hat, indem die ganze Methode der Pentosan-Bestimmung eine empirisch ermittelte und conventionelle ist, bei welcher es nur auf die Ermittlung des Gewichtes des unter genau einzuhaltenden Bedingungen erzielten Phloroglucides ankommt.

Wie früher Counciler¹⁾, sowie Welbel und Zeisel²⁾ haben kürzlich Jäger und Unger³⁾ die von ihnen erhaltenen Phloroglucide analysirt und für das Product aus Furfurol 64.28 pCt. C und 3.98 pCt. H, sowie für andere Phloroglucide weniger Kohlenstoff gefunden, also Gehalte, welche nicht für die von Kröber⁴⁾ aus den angewandten Furfurolmengen und den daraus erhaltenen Phloroglucidgewichten gefolgerte Formel $C_{11}H_6O_3$, sondern für die H_2O mehr enthaltende Formel $C_{11}H_8O_4$ sprechen.

Hr. Goodwin hat, um der Sache näher zu treten, jetzt genau auf die Weise, wie es bei der Furfurolbestimmung geschieht, aus

¹⁾ Chemiker-Ztg. 17, 1743. ²⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1905, 283.

³⁾ Diese Berichte 35, 4443 [1902].

⁴⁾ Journ. für Landwirthsch. 1900, 377.

Lösungen von 0.761 g Furfurol in Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht zu 2000 ccm durch Zusatz von 1 g (vorher gelöstem) Phloroglucin wiederholt den wohlbekanntem dunklen Niederschlag hergestellt, ihn auf gehärteten Filtern gesammelt, gewaschen, an der Luft getrocknet und ihn dann auf dieselbe Weise, wie es bei der Pentosan-Methode vorgeschrieben ist, d. h. 4 Stunden im Wassertrockenschrank bei 97—98° getrocknet und darauf analysirt.

Bei der Analyse wurde so sorgfältig wie möglich ein Wiederanziehen von Feuchtigkeit aus der Luft durch den hygroskopischen Niederschlag vermieden, indem die in passender Menge in Porzellanschiffchen getrocknete Substanz sofort in verschlossenen Wäagegläsern in den Schwefelsäure-Exsiccator gebracht, nach dem Erkalten in den Wäagegläsern gewogen und darauf in das Verbrennungsrohr geschoben wurde.

So wurden mit Substanzen von verschiedener Bereitung erhalten:
C 63.94, 63.92, 63.33, H 4.06, 3.97, 3.99.

Diese Zahlen sprechen mehr für die Formel $C_{11}H_8O_4$ von Counciler, sowie Jäger und Unger (ber. C 64.70 pCt., H 3.92 pCt.), als für die Formel von Kröber und Tollens, $C_{11}H_6O_3$ (ber. C 70.94, H 3.26), doch ist ein kleines Deficit an Kohlenstoff vorhanden.

Hierauf wurden neu hergestellte Portionen Phloroglucid auf andere Weise behandelt und dann analysirt (s. u.).

Von Welbel und Zeisel ist schon auf die Neigung des Niederschlages, bei langem Trocknen durch Oxydation sein Gewicht zu vermehren, hingewiesen, und Krüger's¹⁾, Düring's²⁾, Stift's³⁾, sowie Kröber's⁴⁾ Beobachtungen sprechen nicht dagegen.

Hr. Goodwin hat, um dies näher zu prüfen, einen Tiegel mit Phloroglucid, welcher vorher schon 4 Stunden bei 98° getrocknet war, noch 8 Stunden bei dieser Temperatur erhalten, indem er ihn dazwischen mehrere Male im Exsiccator erkalten liess und dann wog.

Hierbei erhielt er für den Tiegel sammt Inhalt folgende Gewichte.

nach 1 Stde. Trocknens	22.3816 g
» 2 » »	22.3818 »
» 3 » »	22.3828 »
» 5 » »	22.3822 »
» 8 » »	22.3838 »

also eine, wenn auch sehr geringe Zunahme.

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem.

²⁾ Journ. für Landwirthsch. 1897, 94.

³⁾ Oesterr.-Ungar. Zeitschr. für Zuckerind. u. Landwirthsch. 1898.

⁴⁾ Journ. für Landwirthsch. 1900, 370.

Die so getrocknete Probe gab bei der Analyse C 62.76 pCt., H 3.90 pCt., folglich einen geringeren Kohlenstoffgehalt als das nur 4 Stunden getrocknete Phloroglucid.

Eine andere Probe getrocknetes Phloroglucid wurde bei höherer Temperatur (140—145°) in einem Schiffchen im Luftstrom getrocknet, wobei die austretende Luft durch Barytwasser geleitet wurde.

Anfangsgewicht des Schiffchens mit Phloroglucid	20.2442 g
Gewicht nach 2 Stunden	20.2400 »
Gewicht nach 4½ Stunden	20.2402 »

Die so getrocknete Substanz hielt nur C 61.94 pCt. und H 3.04 pCt., und in dem vorgelegten Barytwasser war ein Niederschlag von Baryumcarbonat entstanden.

Es ist also bei 140—145° Oxydation mit theilweiser Abgabe von Kohlensäure eingetreten, und man kann sich denken, dass aus $C_{11}H_8O_4$ sauerstoffreichere Substanzen, wie z. B. $C_{11}H_6O_5$ oder $C_{22}H_{12}O_9$, entstanden sind, von welchen die Erstere C 60.55 pCt. H 2.75 pCt. und die Letztere C 62.86 pCt., H 2.86 pCt. enthält; eine Gewichtsvermehrung ist hierbei nicht oder kaum eingetreten, denn ein Theil des Kohlenstoffes ist hierbei verflüchtigt worden.

Bei ca. 100° ist die Oxydation jedoch gering, und als neue, wie gewöhnlich vorher getrocknete Substanz in darüber geleiteter Luft 3½ Stunden bei nahe 103° getrocknet wurde, zeigte sich im vorgelegten Barytwasser nur geringe Trübung, und die getrocknete Substanz gab C 64.41 pCt. und H 4.25 pCt.

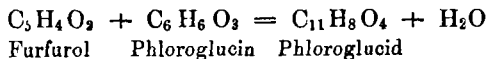
Hierauf trocknete Hr. Goodwin das Phloroglucid, um die Oxydation ganz zu vermeiden, in einem Strome von Wasserstoff bei gegen 103°, wobei im Barytwasser keine Trübung entstand.

Eine so 2½ Stunden getrocknete Probe Phloroglucid gab C 65.12 pCt. und H 4.25 pCt., und eine 3½ Stunden getrocknete Probe C 64.48 pCt. und H 4.07 pCt.

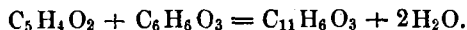
Die im Wasserstoff, also ohne Oxydation, getrockneten Proben haben also Zahlen geliefert, welche zu der Formel $C_{11}H_8O_4$ befriedigend stimmen.

$C_{11}H_8O_4$.	Ber. C 64.70,	H 3.92.
	Gef. » 64.41, 65.12, 64.48, »	4.25, 4.25, 4.07.

Die Bildung der Substanz $C_{11}H_8O_4$ entspricht der Gleichung:



und nicht der von Kröber und Tollens nach den mittels gewogener Menge Furfurol erhaltenen Mengen Phloroglucid vermutheten Gleichung:



Woran dies liegt, ist einstweilen nicht zu erklären. Die Vermuthung, dass etwas des angewandten Furfurols in andere lösliche Stoffe übergegangen sei, sodass ein zu geringes Gewicht Phloroglucid entstanden wäre, liegt nahe; es ist uns jedoch nicht gelungen, aus den Fällungsflüssigkeiten solche Stoffe abzuscheiden, und auch Ameisensäure konnten wir nicht in denselben auffinden.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass das von Kröber (und auch von Rimbach¹⁾, welcher sehr ähnliche Resultate wie Kröber gefunden hat) angewandte und abgewogene Furfurol trotz möglichster Sorgfalt beim Reinigen noch eine kleine Beimengung enthalten oder beim Abwägen Feuchtigkeit angezogen und sein Gewicht vermehrt habe.

Es ist aber — wie dem auch sei — dies für die Pentosan-Bestimmung gleichgültig, denn es kommt bei der Letzteren gar nicht auf die Zusammensetzung des Niederschlages an, da die Phloroglucidmengen, welche aus Arabinose und Xylose entstehen und auf diese Pentosen und auf die Pentosane berechnet werden, durch den Versuch bestimmt und von etwaigen Formeln oder Procentzusammensetzungen des Phloroglucides unabhängig sind.

Bei der Berechnung des Phloroglucides auf Furfurol ist es, wenn man nicht die empirisch ermittelten Tabellen oder Formeln benutzen, sondern sich der Molekular-Formeln bedienen will, nicht ganz gleichgültig, ob man von $C_{11}H_8O_4$ oder $C_{11}H_6O_3$ ausgeht, denn bei z. B. 1 g angewandter, mit Salzsäure destillirter Substanz und 0.200 erhaltenem Phloroglucid würde dies mit der Formel $C_{11}H_8O_4$ 0.094 g, und mit der Formel $C_{11}H_6O_3$ 0.103 g Furfurol d. h. 9.5 pCt. und 10.3 pCt. entsprechen. Bei geringeren Mengen Pentosan in der untersuchten Substanz sind die Differenzen geringer, und sie sind überhaupt nicht von grossem Belang, da die Methode selbst Gelegenheit genug zu nicht unerheblichen Versuchsfehlern bietet.

Anhang.

Um über die Constitution des Phloroglucides möglicher Weise etwas näheren Aufschluss zu gewinnen, haben wir mehrfach je 5 g Furfurol-Phloroglucid mit 30 g Kaliumhydroxyd und etwas Wasser geschmolzen und $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf ca. 230° erhitzt.

Aus der in Wasser gelösten und mit Salzsäure gesättigten Schmelze liess sich, ausser hierbei gefällten huminartigen Stoffen, durch Extraction mit Aether und Ausziehen des verdunsteten Aether-

¹⁾ Göttinger Dissertation 1898.

extractes mit Wasser eine kleine Menge krystallisirtes Phloroglucin gewinnen, welches den Schmp. 213—215^o und die betreffenden Farbenreactionen mit Eisenchlorid und mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit zeigte.

C₆H₆O₃. Ber. C 57.12, H 4.81.
Gef. » 57.06, » 4.74.

Agric.-chem. Laboratorium der Universität Göttingen.

50. P. Pfeiffer und K. Schnurmann: Beitrag zur Darstellung von Alkyl- und Aryl-Zinnverbindungen.

(Eingeg. am 13. Januar 1904: mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Im Folgenden wird eine bequeme Methode angegeben werden, nach der man, ausgehend von den betreffenden Metallhalogeniden, leicht die verschiedenartigsten Alkyl- und Aryl-Metallverbindungen darstellen kann. Lässt man nämlich bei gewöhnlicher oder höchstens Wasserbad-Temperatur Grignard'sches Reagens auf gewisse Metallhalogenide einwirken, so erfolgt, gemäss der allgemeinen Reaktionsgleichung:



Ersatz der Halogenatome durch Alkyl- resp. Aryl-Reste. Bisher wurde diese Reaction auf Zinn- und Antimon-Halogenide angewandt, jedoch werden sicherlich die Salze anderer Metalle, wie z. B. die von Blei¹⁾ und Wismuth analog reagiren. Versuche in dieser Richtung sind im Gang²⁾.

In dieser Mittheilung soll zunächst die Darstellung von Tetra-äthylzinn, Tetraphenylzinn und Tribenzylzinnchlorid beschrieben werden. Die beiden ersteren Körper sind schon vor längerer Zeit³⁾, allerdings nach bei weitem umständlicheren Methoden, erhalten worden. Benzylzinnverbindungen sind neu; sie werden augenblicklich

¹⁾ Wie nach Absendung des Manuscripts gefunden wurde, giebt auch Bleichlorid mit Grignard'schen Reagens leicht Alkylverbindungen.

Pfeiffer.

²⁾ Hr. W. Diltthey bittet mich, um eine vorläufige Mittheilung zu vermeiden, mitzuthellen, dass er durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Phenylmagnesiumbromid, Monophenyl- und Triphenyl-Siliciumkörper erhalten hat.

³⁾ Collie, Phil. mag. 22, 45 [1886]; Frankland, Soc. 35, 130; Frankland, Ann. d. Chem. 111, 46; Buckton, Ann. d. Chem. 109, 225; 112, 223; Polis, diese Berichte 22, 2917 [1889].