

bei Beleuchtung mit einer constanten Flamme zu untersuchen. Auch ist es vielleicht interessant, einen möglichen Einfluss zu studiren auf die Erscheinung der plötzlichen Ausdehnung des Chlorknallgases bei momentaner Beleuchtung<sup>4)</sup>.

Helder (Holland), im Januar 1905.

### 153. Ernst Beckmann: Einige Anwendungen von metallischem Calcium.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Februar 1905)

Da jetzt metallisches Calcium von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld bequem zugänglich gemacht worden ist, habe ich mich gemeinsam mit Hrn. Privatdocent Dr. Karl Beck von dessen Verwendbarkeit im Laboratorium durch einige Versuche zu überzeugen versucht.

Ueber die Ergebnisse, welche Hr. cand. Hans Schlegel bei seinen Arbeiten gewonnen hat, möge in dessen Interesse kurz referirt werden.

Um das Calcium in geeignete Form zu bringen, dreht man auf der Drehbank feine Spähne ab, die in trockner Luft sich blank erhalten.

Um es als Reductionsmittel in alkalischer Lösung zu versuchen, löste man Nitrobenzol in 95-procentigem Alkohol und erhitze auf Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchlorid- bezw. Kupfersulfat-Lösung unter Umrühren mit Calcium. Bei Anwendung von etwas mehr als der theoretischen Menge des Metalls ergab sich Azoxybenzol fast in berechneter Menge. In salzsaurer, alkoholischer Lösung ging die Reduction bis zum Anilin.

Oxime, wie *anti*-Benzaldoxim und *l*-Menthonoxim, gaben in saurer wie alkalischer Lösung Amine; bei Benzolsulfochlorid geht in alkalischer Lösung die Reduction bis zur Sulfinsäure, in saurer Lösung bis zum Thiophenol. In alkalischer Lösung erfolgte stets ein Zusatz von Quecksilberchlorid.

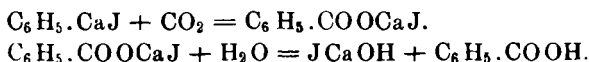
Von Wichtigkeit dürfte es sein, dass gleich dem Magnesium auch das Calcium befähigt ist, Grignard's Reaction<sup>1)</sup> zu Stande zu bringen.

<sup>4)</sup> Pringsheim, l. c.; von Recklinghausen, Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 491 [1894].

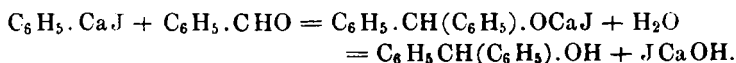
<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1322 [1900]; vergl. L. Gattermann, Organ. Praxis, 300.

Erhitzt man Jodbenzol, welches in absolutem Aether gelöst ist, mit möglichst fein vertheiltem Calcium unter Zusatz einer Spur Jod, so tritt nach etwa einer Stunde Reaction ein, und das Calcium geht schliesslich zum grössten Theil in ein hellbraunes Pulver über, welches in Aether ziemlich löslich ist.

Einleiten von Kohlensäure in die Lösung führt in bekannter Weise zur Benzoesäure nach folgendem Reactionsverlauf:



Zusatz von Benzaldehyd zur Aetherlösung führt wie bei Anwendung von Magnesium zum Benzhydrol:



Jodäthyl reagirt viel rascher und liefert in ätherischer Lösung mit Calcium bereits nach 10 Minuten langem Erhitzen weisses, amorphes, in Aether schwer lösliches Aethylcalciumjodid, welches analoge Reactionen zeigt. Die Anwesenheit von Aether ist zum Eintritt der Reaction nothwendig.

In Benzollösung mit Halogenalkyl erhitzt, bleibt das Calcium unverändert. Auch hält es sich lange blank, wenn nur geringe Mengen von Aether hinzugefügt werden<sup>1)</sup>. In Uebereinstimmung mit von Baeyer<sup>2)</sup> ist anzunehmen, dass das Alkyl-Calciumjodid sich mit Aether

zu einer Verbindung  $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{CaJ} \end{array}$  vereinigt.

Dafür spricht auch die Festigkeit, mit der Aether an den Präparaten haftet. Im evacuirten Exsiccator wird der Aether bei ca. 40° abgespalten, und das Product zersetzt sich. Auf Zusatz von Wasser entweicht Aethan, und es tritt gleichzeitig der Geruch nach Aether auf.

Eine Calciumbestimmung der in ätherischer Lösung erhaltenen, geruchlosen, trocknen, weissen, ziemlich luftbeständigen Verbindung welche nach Zusatz von etwas Wasser durch wiederholtes Abrauchen mit Schwefelsäure ausgeführt wurde, gab Zahlen, welche auf die Aetherverbindung stimmten.

0.5979 g Sbst.: 0.2975 g CaSO<sub>4</sub>.

Gef. Ca 14.63.

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CaJ. Ber. 14.81.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CaJ. > 20.41.

<sup>1)</sup> Tschelinzeff, diese Berichte 37, 4534 [1904], hat auf diese Weise ätherfreies Alkylmagnesiumjodid erhalten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1201 [1902].

Schliesslich sind auch mit Hilfe fein vertheilten Calciums nach dem Verfahren von Goldschmidt<sup>1)</sup> Metalloxyde bezw. Sulfide, z. B. Mangansuperoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Kupfersulfid, mit gutem Erfolge zu Metallen reducirt worden.

154. O. Hinsberg und J. Kessler: Ueber die Trennung der primären und secundären Aminbasen.

[Aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]  
(Eingegangen am 15. Februar 1905.)

Die im Jahre 1890<sup>2)</sup> veröffentlichte Methode zur Trennung der primären und secundären Aminbasen vermittels Benzolsulfochlorid, welche auf der Löslichkeit der Benzolsulfonderivate primärer Basen und der Unlöslichkeit der benzolsulfonirten secundären Basen in Alkali beruht, ist, wie Solonina<sup>3)</sup> festgestellt hat, mit zwei Fehlerquellen behaftet.

Erstens geben einige primäre Basen beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge, neben den normalen, in Alkali löslichen Monobenzolsulfamidin, dibenzolsulfonirte Producte von der allgemeinen Formel  $(C_6H_5.SO_2)_2N.R.$ , welche in Alkalilauge unlöslich sind und somit das Vorhandensein secundärer Basen vortäuschen. Zweitens geben die Benzolsulfamide der höheren, primären, fetten, sowie der hydrirten, cyclischen Basen — anscheinend alle solche mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen — beim Behandeln mit Alkali vollkommen unlösliche, mit Wasser leicht dissociirende Salze. Sie lassen sich also von benzolsulfonirten secundären Basen nicht mehr durch ihre Löslichkeit in Alkali unterscheiden.

Die Sulfochloridmethode ist demnach in dieser einfachen Form nicht mehr in allen Fällen verwendbar.

Ersetzt man das Benzolsulfochlorid durch  $\beta$ -Anthrachinon-sulfochlorid, so lässt sich, wie vor einiger Zeit gezeigt wurde<sup>4)</sup>, der qualitative Nachweis primärer und secundärer Basen allgemein führen; eine Trennung, zumal eine quantitative, ist aber nicht zu erzielen.

An qualitativen Methoden ist aber kein Mangel, wohl aber liegt ein gewisses Bedürfniss gerade für eine allgemein anwendbare Trennungsmethode der primären und secundären Amine<sup>5)</sup> vor.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 19 [1898].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2963 [1890].

<sup>3)</sup> Chem. Centralblatt 1897, II, 848; 1899, II, 867.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 3526 [1900].

<sup>5)</sup> Die Anwendung der salpetrigen Säure führt zwar zu einer glatten Trennung, dabei wird aber die primäre Base zerstört.