

21 g Benzoylchlorid hinzu; es scheidet sich hierbei ein Harz ab, welches nach einigen Tagen fest wird, wenn man während dieser Zeit für gute Kühlung sorgt. Das Rohproduct, dessen Menge ca. 19 g beträgt, ist indessen noch sehr unrein; es wird mit Aether digerirt, wobei nur 7 g des Gemenges der Di und Tri Benzoylverbindung zurückbleiben. Dasselbe wird nun mit wenig absolutem Alkohol erwärmt, der die darin leichter lösliche Dibenzoylverbindung aufnimmt, die Tribenzoylverbindung (ca. 6 g) jedoch ungelöst zurücklässt.

Aus der filtrirten alkoholischen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten ca. 1 g der Dibenzoylverbindung aus.

Das Tribenzoylsalicylamid ist in Aether unlöslich und schwer löslich in Benzol. Man krystallisirt es am besten aus viel absolutem Alkohol oder Xylol um, wobei man prismatische Nadeln erhält, die bei 182—184° schmelzen. Die Verbindung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction; sie ist unlöslich in verdünnter Salzsäure und Soda. Von Alkalilauge wird sie in Benzoësäure und Salicylamid gespalten und beim 4-stündigen Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbade in Benzoësäure und *N*-Monobenzoylsalicylamid zerlegt.

0.1002 g Sbst.: 0.276 g CO₂, 0.042 g H₂O. — 0.0645 g Sbst.: 1.9 ccm N (22°, 721 mm). — 0.1807 g Sbst.: 5.8 ccm N (24°, 718.5 mm).

C₂₃H₁₉O₅N. Ber. C 74.83, H 4.23, N 3.12.

Gef. » 75.12, » 4.65, » 3.16, 3.39.

495. H. Riesenfeld und F. Taurke: Ueber Cellulose.

(Eingegangen am 4. August 1905.)

Als bestes Lösungsmittel für Cellulose gilt das sogenannte Schweizer'sche Reagens, eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak. Die von uns zu den folgenden Versuchen benutzte Holzcellulose war trotz wochenlanger Einwirkung in diesem Reagens unlöslich, obwohl sie als sehr rein anzusehen ist, denn bei der Verbrennung lieferte sie einen Rückstand von nur 0.9 pCt. Dagegen erwies sich als gutes Lösungsmittel für die Cellulose eine Auflösung von Kupfercarbonat in Ammoniak. Zur Darstellung der letzteren Verbindung wurde eine wässrige Lösung von Kupfersulfat mit der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt, der entstandene grüne Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen und in concentrirtem Ammoniak gelöst. Zu je 100 ccm dieser tiefblauen Flüssigkeit wurden wechselnde Mengen von Cellulose gebracht und nach mehr oder weniger langer Einwirkung eine Lösung der Cellulose erreicht. Aehnlich wie bei der Kupferoxyd-Ammoniaklösung, wird auch hier die Cellulose durch Salze, Säuren, Wasser, Alkohol u. s. w. ausgefällt. Von Metallen fällten Zink, Cadmium,

Aluminium und Blei sowohl Cellulose wie Kupfer vollständig aus, während Eisen, Nickel und Zinn ohne Einwirkung blieben.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Kupfer und Cellulose wurde eine bekannte Menge der Lösung mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss versetzt. Die ausgefallene Cellulose wurde in einem Neubauer-Platintiegel abgesaugt, gut ausgewaschen und entweder bei 100° oder nach dem Behandeln mit Alkohol und Aether im Exsiccator getrocknet. Die Bestimmung des Kupfers geschah im Filtrat stets elektroanalytisch.

In 20 ccm der Lösung wurden gefunden:

0.816 g Cu und 0.267 g Cell.

Das spezifische Gewicht der Lösung, bei 25° bezogen auf Wasser von 4°, wurde im Pyknometer zu 1.022 gefunden, sodass sich aus den angeführten Analysenzahlen der Gehalt an Cu zu 4.0 pCt., an Cell. zu 1.3 pCt. ergibt.

Eine interessante Erscheinung zeigt die Celluloselösung beim Erhitzen. Es scheidet sich ein braunschwarzer Niederschlag ab, der sich gut filtriren und auswaschen lässt. Zur näheren Untersuchung wurde er bei 100° getrocknet und analysirt. Neben Kupfer enthielt er die gesammte Cellulose, die quantitativ zurückblieb, wenn man den Niederschlag mit verdünnter Säure behandelte, während das Kupfer vollständig in Lösung ging. Beide Stoffe wurden in gleicher Weise wie vorher von einander getrennt und bestimmt.

Die Zusammensetzung des Niederschlages geht aus folgenden Analysenzahlen hervor:

Cu pCt.	CuO pCt.	Cell. pCt.
56.7	71.0	25.8
56.5	70.7	26.6
56.6	70.9	22.9
55.7	69.7	23.0
56.2	70.3	25.2

Stickstoff ist in dem Niederschlag nicht vorhanden.

Eine Verdünnung der Celluloselösung mit reiner Kupfercarbonat-ammoniaklösung im gleichen Verhältniss lieferte ebenfalls einen gleich aussehenden Niederschlag, dessen Analyse ergab:

Cu 56.7, CuO 71.0, Cell. 22.0.

Wie die Zahlen zeigen, ist der Gehalt an Kupfer in allen Niederschlägen ziemlich constant. Die geringen Schwankungen der Cellulosemengen dürften auf Schwierigkeiten bei der Trocknung zurückzuführen sein. Wir glauben daher die Annahme machen zu können, dass es sich um einen einheitlichen Körper handelt.

Die Verbrennung ergab

C 11.4, H 1.9,

während das Mittel aus den Kupferwerthen 56.4 pCt. Cu ist.

Ein Körper von der Formel $11\text{CuO}, 2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt

C 11.6, H 1.8, Cu 56.6.

Durch Säuren wird der Körper zersetzt, in Ammoniak löst er sich auf.

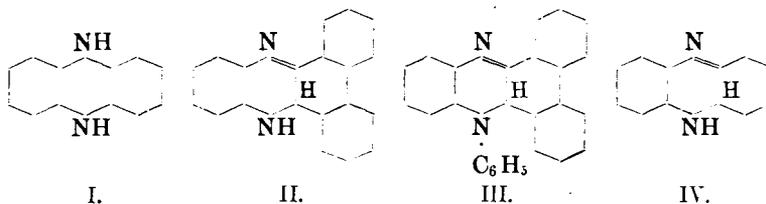
Mit der Untersuchung der näheren quantitativen Verhältnisse der Celluloselösung, sowie des daraus gewonnenen Körpers in Abhängigkeit von verschiedenen Concentrationen sind wir weiter beschäftigt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, Juli 1905.

496. O. Hinsberg: Ueber Dihydroazine.

(Eingegangen am 7. August 1905.)

Im Jahre 1896 veröffentlichten Hinsberg und Garfunkel eine Abhandlung über hydrirte Azine¹⁾, aus welcher hervorgeht, dass Phenazin bei der Hydrirung ein symmetrisches Dihydroproduct (I) bildet,



während Phenanthrophenazin und Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd beim Behandeln mit Reductionsmitteln in asymmetrische Dihydroproducte (II und III) übergehen.

Zu einem anderen Resultat sind neuerdings Tichvinsky und Wolochowitsch²⁾ gelangt. Sie erhielten bei der Acetylirung des Dihydrophenazins ein Monoacetylproduct und schliessen daraus mit Recht auf die asymmetrische Structur des Dihydrophenazins IV. Die Existenz des von Hinsberg und Garfunkel in Form seiner Diacetylverbindung beschriebenen symmetrischen Dihydrophenazins wird von den Autoren in Zweifel gezogen.

Es hat sich nun herausgestellt, dass sowohl die Befunde von Hinsberg und Garfunkel, wie diejenigen von Tichvinsky und Wolochowitsch richtig sind; sie ergänzen sich gegenseitig. Kocht man nämlich das von letzteren Autoren beschriebene asymmetrische

¹⁾ Ann. d. Chem. 292, 259.

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 8. Chem. Centralblatt 1905, I 1263.