

Die Frage nach der Natur der Lacke ist demnach von einer Entscheidung a priori weit entfernt, vielmehr überhaupt keiner so einheitlichen Beantwortung fähig, wie sie bei den substantiven Färbungen möglich war. Die unter Umständen nachweisbaren echten, aus Farbstoff und Oxyd bestehenden Salze vermögen gemäss ihrer colloidalen Beschaffenheit noch weitere Farbstoffmengen durch Adsorption zu binden. Unter anderen Verhältnissen tritt eine Salzbildung entweder überhaupt nicht ein, sodass man den Eindruck eines reinen Adsorptionsvorganges erhält, oder sie wird durch diesen mehr oder minder verschleiert.

**725. A. Wohl und M. S. Losanitsch: Ueber die Benutzung der Luftabsorption nach Dewar für die Destillation im hohen Vacuum und eine verkürzte Form des MacLeod'schen Vacuummessers.**

[Mittheilung aus dem organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 14. December 1905.)

Die Vortheile, welche die Destillation im stark luftverdünnten Raume bietet, sind nicht nur Ursache zahlreicher Modificationen und Verbesserungen an den umständlichen und ziemlich langsam wirkenden Quecksilberpumpen gewesen, sondern haben auch auf die Vervollkommnung der Kolbenpumpen gewirkt, und endlich darauf, dass in letzter Zeit noch andere Methoden zum Herstellen hoher Luftverdünnung gesucht und gefunden wurden.

E. Fischer und Harries<sup>1)</sup> haben zuerst bei der Benutzung der Oelvacuumpumpe die Einschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage empfohlen. E. Erdmann<sup>2)</sup> hat dann ein Verfahren angegeben, die Luft der zu evacuierenden Gefässe schnell und vollständig durch Kohlensäure zu verdrängen, und diese durch Kühlen an einer dafür eingerichteten Stelle des Apparates mit flüssiger Luft zum Erstarren zu bringen, wodurch Vacuum entsteht. Die höchste auf diese Weise erzielte Verdünnung entsprach einem Druck von 0.026 mm, was das Bedürfniss der Vacuumdestillation ja schon übersteigt. Diese Methode fordert aber ganz reine Kohlensäure (die technische ist unbrauchbar), kann nicht Anwendung finden, wenn sich die zu destillirenden Körper mit Kohlensäure verbinden und setzt eine ausgezeichnete Dichtung aller

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2158 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3456 [1903].

Hähne und sonstiger Verbindungen voraus. Ist diese letzte Bedingung nicht erfüllt, so nimmt der Druck von einem gewissen Punkte an mit der Zeit stetig zu, da die hineinströmende Luft nicht entfernt wird.

Im Folgenden soll, auf Grund der bekannten Beobachtung von Dewar über die stark absorbierende Kraft tief gekühlter Kohle, eine Anordnung beschrieben werden, die gestattet, für die Destillation im luftverdünnten Raum hohes Vacuum schnell und bequem herzustellen und zu erhalten, ohne Oel- oder Quecksilber-Pumpe und ohne die höchste Anforderung an die Dichtigkeit des Apparates zu stellen.

Dewar<sup>1)</sup> hatte bereits 1875 gefunden, dass im Vacuum geglühte Holzkohle bei Aussenkühlung mit flüssiger Luft grosse Mengen Luft und anderer Gase zu absorbiren vermag, und dass die Dampfspannung solcher nur theilweise mit Luft gesättigter Holzkohle bei dieser tiefen Temperatur ausserordentlich klein ist<sup>2)</sup>. Diese Eigenschaft der geglühten Holzkohle empfahl er neuerdings<sup>3)</sup> wiederum zum bequemen Herstellen von höchstem Vacuum. Aber diese Anregung scheint noch nirgends benutzt worden zu sein, um für die Vacuumdestillation die kostspieligen Quecksilber- und Oel-Pumpen zu umgehen.

Vergleichende Versuche zeigten uns, dass extrahirte Blutkohle<sup>4)</sup> in ihrer Wirksamkeit die beste zur Verfügung stehende Holzkohle (Lindenkohle) weit übertrifft. Irgend ein Ausglühen der Kohle ist dann überhaupt nicht erforderlich.

Am einfachsten lässt sich die Benutzung des Verfahrens gestalten, wenn man auf genaue Messung des Vacuums nach MacLeod verzichtet<sup>5)</sup>. Es bedarf dann nur der Einschaltung eines T-Stückes in die zu evacuirende Apparatur. An dieses T-Stück wird mittels Gummischlauch eine Vorlage und daran wiederum mit Gummischlauch das Absorptionsgefäss mit 20—30 g Blutkohle angeschlossen, beide mit flüssiger Luft zu kühlen. Das letztere Gefäss kann dabei in einfachster Form aus einem grösseren Reagensglas mit seitlichem Ansatz bestehen, am besten oben verengt, das nach Einführung der Kohle verschmolzen oder durch einen weichen Gummistopfen geschlossen wird.

<sup>1)</sup> Soc. Roy. d'Edinbourg 1875.

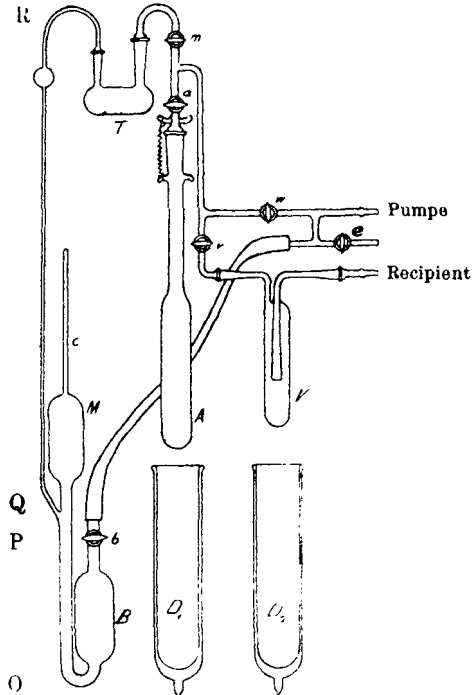
<sup>2)</sup> Vergl. auch die kürzlich erschienene Abhandlung: Dewar's Method of producing high Vacua by Lord Blythwood and Allen, Phil. Mag. 10, 497 [1905].

<sup>3)</sup> Compt. rend. 139, 261 [1904].

<sup>4)</sup> Bezogen von H. Flemming, Kalk bei Köln.

<sup>5)</sup> Nach Krafft (diese Berichte 29, 1320 [1896]) kann man mittelst Combination der Barometerprobe und des Kathodenstrahlenrohres hohe Druckmassen, niedrige schätzen.

Die nebenstehende Figur stellt dagegen einen Apparat dar, von der Form, die sich nach verschiedenen Modificationen als die praktischste und am leichtesten transportable erwiesen hat, wenn mit der Erzeugung des Vacuums die genaue Messung desselben verbunden werden soll. Der Apparat ist im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit in Benutzung und hat sich als recht bequem und handlich erwiesen.



OP = 14–17 cm, PQ = 4–5 cm, QR = 60 cm.

Der Absorber *A*, der mit 24–30 g Blutkohle beschickt wird, ist mit dem MacLeod'schen Vacuummesser *M*, von dessen zweckmässigster Form noch weiter unten die Rede sein wird, und der Wasserstrahlpumpe, sowie mit der Condensationsvorlage *V* durch Schiffe verbunden; an die mit flüssiger Luft zu kühlende Vorlage *V* sind die Gefässe angeschlossen, welche evacuirt werden sollen. Durch die Hähne *w* und *e* kann in die Apparatur Luft hineingelassen werden. Zur Herstellung des Vacuums wird der Apparat mit dem angeschlossenen Gefässe vorsichtig<sup>1)</sup> durch die Wasserstrahlpumpe auf ca. 20 mm vor-

<sup>1)</sup> Sonst wird die Tierkohle zu stark aufgewirbelt. Am besten ist es, erst den Absorber vorzupumpen, den Hahn *a* zu schliessen und, während die angeschlossenen Gefässe vorgepumpt werden, den Absorber in die flüssige

gepumpt, der Hahn *w* geschlossen und durch allmähliches Heben des Dewar-Zylinders *D*<sub>1</sub> der Absorber in die flüssige Luft hineingetaucht. Die Absorption geht rasch vor sich. Ein Zweiliterkolben wurde bei 6 Versuchen mit folgendem Erfolg evacuirt:

Min.	Druck in mm Quecksilber nach Einschalten der flüssigen Luft					
0	17.0	15.5	19.5	21.0	20.0	21.0
5	0.305	0.135	0.046	0.096	0.052	0.046
10	0.095	0.080	0.019	0.042	0.021	0.021
15	—	0.060	0.012	0.026	0.013	0.014
20	—	—	—	0.018	0.009	0.011
25	—	—	—	0.009	0.008	0.007
30	—	—	—	0.008	—	0.006

Die Apparatur war dabei nicht vollkommen dicht, da beim Ausschliessen des Absorbers *A* der Druck in folgendem Maasse zunahm:

Min.	Druck in mm Quecksilber nach Ausschalten des Absorbers				
0	0.0031	0.007	0.008	0.006	—
15	0.0053	0.028	0.028	0.020	—
10	0.0070	0.039	0.038	0.026	—
15	0.0092	0.044	0.049	0.032	—
180	0.102	—	—	—	—
240	0.117	—	—	—	—

Hieraus ist es ersichtlich, dass alle angegebenen Enddrucke nur das Gleichgewicht darstellen zwischen der absorbirenden Wirkung der Blutkohle und dem Einströmen von Luft durch undichte Stellen. Das aber ist für die bequeme Benutzung dieser Einrichtung von entscheidender Wichtigkeit, da es die schwierige Herstellung absoluter Dichtung unnöthig macht.

Die Menge von 25—30 g Kohle, welche in einem Apparat zur Verwendung kommt, ist im Stande, eine ziemlich grosse Menge Luft zu absorbiren. Bei der Versuchsanstellung, welche die obige Tabelle ergab, wurde drei Mal hinter einander dasselbe, einmal abgekühlte Material verwendet, wobei natürlich das jedesmal neu angeschlossene Gefäss mit der Wasserstrahlpumpe vorgepumpt war, bevor der Absorber wieder eingeschaltet wurde. Ein nicht vorgepumpter Zweiliterkolben konnte jedoch durch Kühlen der oben angegebenen Menge frischer Kohle mit flüssiger Luft nur auf ein paar Millimeter evacuirt werden. Ist die Grenze der Aufnahmefähigkeit erreicht, so genügt es, die Kohle sich auf Zimmertemperatur erwärmen zu lassen,

Luft hineinzutauchen. Die von Wohl (diese Berichte 35, 3495 [1902]) empfohlene Anordnung von Feilstrichen, am Hahn *a* angebracht, gestattet die Saugwirkung beliebig zu mässigen.

wobei die gesammte absorbirte Luftmenge abgegeben wird, um ohne weiteres die volle Brauchbarkeit für die Wiederbenutzung herzustellen.

Um diese Methode der Luftverdünnung noch leichter zugänglich zu machen, wurden Versuche angestellt, als Kühlmittel einen Brei von Aether und fester Kohlensäure ( $-80^{\circ}$ ) zu benutzen, aber ohne recht befriedigenden Erfolg. Aceton giebt mit fester Kohlensäure  $-86^{\circ}$ , Aldehyd  $-87^{\circ 1)$ , aber das genügt auch nicht. Bei der Anwendung einer Mischung, die im Vacuum einer Wasserstrahlpumpe verdampft, wird man vielleicht bessere Resultate erhalten. Die Versuche sollen in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Der Apparat erhält endlich, auf einem Brette montiert, eine bequeme und tragbare Form dadurch, dass wir den MacLeod'schen Vacuummesser abgekürzt haben, ähnlich wie dies kürzlich Stock<sup>2)</sup> für die Quecksilberpumpe vorgeschlagen hat. Zu diesem Zwecke wurden (vergl. die Figur auf S. 4151) der Vacuummesser *M* und die Birne *B* aus einem Stück angefertigt. Die Birne *B* trägt den Hahn *b* und ist mit der Wasserstrahlpumpe durch Gummischlauch verbunden; sie wird bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt. Bei der Druckmessung sind die Hähne *b* und *e* geöffnet, das Quecksilber wird also durch den äusseren Druck in die Höhe getrieben und presst die im Apparate befindliche verdünnte Luft bis in die Capillare *c*. Das Zusammenpressen der Luft gerade bis zu einer ganz bestimmten Marke der Capillaren, das beim unverkürzten MacLeod'schen Vacuummesser durch passendes Heben des Quecksilbergefässes bewirkt wird, lässt sich hier nach Anbringen der von Wohl<sup>3)</sup> eingeführten Feilstriche an Hahne *b* leicht und bequem ermöglichen. Das Quecksilber wird in die Birne *B* zurückgeführt, indem man *e* schliesst, die Wasserstrahlpumpe in Thätigkeit setzt und den Hahn *b* schliesst, sobald das Quecksilber bis unter die Abzweigung des MacLeod'schen Gefässes gesunken ist. Diese Art von abgekürztem MacLeod'schen Vacuummesser<sup>4)</sup> hat den Vorzug, dass das Quecksilber, das mit Gummi garnicht in Berührung kommt, immer rein bleibt und aus demselben Grunde auch die Dichtung des Vacuummessers selbst absolut sicher ist. Natürlich sind die Messungen mit jedem Vacuummesser nach dem MacLeod'schen Princip illusorisch, wenn die Luft in dem Apparat nicht ganz trocken ist. Deshalb muss das Trockenrohr *T* immer genug Phosphorpent-

1) Das benutzte Pentanthermometer zeigte in fester Kohlensäure allein  $-79^{\circ}$ .

2) Diese Berichte 38, 2182 [1905].

3) Diese Berichte 35, 3495 [1902].

4) Vergl. auch Reiff, Chem. Zeitschr. 4, 426.

oxyd enthalten, niemals soll in den Vacuummesser unnothig Luft hineingelassen werden, der Hahn *m* ist ausser im Augenblicke der Druckmessung geschlossen zu halten, und es ist auch rathsam, zwischen dem ganzen Apparat und der Wasserstrahlpumpe ein Chlorcalciumrohr einzuschalten.

## 726. A. Wohl: Ueber Amido-acetale und Amido-aldehyde. II.

[Mitth. aus d. Organ.-chem. Laborat. der Tech. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 14. December 1905.)

Die Versuche über Amidoacetale und Amidoaldehyde, über welche ich vor vier Jahren berichtet habe <sup>1)</sup>, sind inzwischen mit einer Reihe von Mitarbeitern weitergeführt worden und sollen nach Abschluss noch schwebender Arbeiten an anderer Stelle im Zusammenhange ausführlich beschrieben werden. Hier sei mitgetheilt, dass es im Laufe der Untersuchung gelungen ist, den  $\gamma$ -Amidobutyraldehyd in Pyrrolidin überzuführen, von Imidodialdehyden aus zu hydrirten Aldehyden der Pyridinreihe zu gelangen und diese und danach auch einen Amidoaldehyd der Fettreihe in freiem Zustande zu gewinnen.

Die Untersuchung des  $\gamma$ -Amidobutyraldehyds hatte Hr. Schäfer <sup>2)</sup> begonnen, Hr. Thiele <sup>3)</sup> fortgesetzt. Die hydrirten Aldehyde der Pyridinreihe sind von W. Hertzberg <sup>4)</sup> und weiterhin von M. S. Losanitsch bearbeitet worden, dem auch die Darstellung freier Amidoaldehyde geglückt ist. Die experimentellen Daten, die mit den oben genannten Ergebnissen in unmittelbarem Zusammenhang stehen, sind in den folgenden drei Abhandlungen zusammengestellt; bezüglich zahlreicher, weiter dargestellter Derivate der beschriebenen Verbindungen sei auf die spätere Publication verwiesen.

Ausgangspunkt aller Versuche ist das  $\beta$ -Chlor-propionacetal,  $\text{ClCH}_2\text{.CH}_2\text{.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ . Wie früher angegeben (l. c.), wird dasselbe durch Cyannatrium in das Cyanid,  $\text{N:C.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ , und dieses durch Reduction in das Amidobutyracetal,  $\text{H}_2\text{N.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ , übergeführt.

Die hydrolytische Spaltung des Acetals führt nun zu sehr veränderlichen Salzen des freien  $\gamma$ -Amidobutyraldehyds; nur das Platinchloriddoppelsalz eignet sich einigermaassen zur Analyse. Die er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1914 [1901].      <sup>2)</sup> Vergl. Diss. Berlin 1902.

<sup>3)</sup> Vergl. Diss. Berlin 1905.

<sup>4)</sup> Vergl. Diss. Berlin 1903.