

Oelbade im Kohlensäurestrom abdestillirt und das Triäthylphosphin im Destillat durch directes Einleiten in eine Mischung von Aether und Schwefelkohlenstoff in die bekannte rothe Doppelverbindung $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$ übergeführt und als solche gewogen. Hierbei ging jedoch nur sehr wenig mit dem Aether und selbst bis etwa 110° nur eine geringe Menge (aus obiger Portion 2.6 g = 6 pCt.) Triäthylphosphin über. Auch von $110-160^\circ$ destillirten während ca. zwei Stunden nur 8.6 g = 20 pCt.; die Hauptmasse von 19 g = 44 pCt. folgte erst von $160-200^\circ$ im Verlauf von zwei bis drei Stunden. Alles dies weist darauf hin, dass das Triäthylphosphin nicht (wie das Trialkyl-Arsin und -Stibin) direct gebildet wird, sondern dass primär entweder bromhaltige Zwischenproducte oder auch Additionsproducte entstehen, die erst bei höherer Temperatur freies Triäthylphosphin liefern. Welche von diesen Möglichkeiten wirklich eintritt, wurde nicht untersucht; es genügte mir, eine Ausbeute an Phosphortriäthyl von 70 pCt. der Theorie zu erhalten.

Vielleicht ist noch erwähnenswerth, dass das nach dem obigen Verfahren dargestellte Triäthylphosphin rund sieben Mal billiger ist, als das von Kahlbaum bezogene.

Hrn. Prof. Hantzsch spreche ich für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen besten Dank aus.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

28. A. Hantzsch und C. H. Sluiter: Zur Kenntniss der isomeren Nitroso-orcine.

(Eingegangen am 2. Januar 1906.)

Die Veranlassung, uns mit den beiden von F. Henrich¹⁾ entdeckten und vielfach untersuchten Modificationen nochmals zu beschäftigen, lag in dem Umstande, dass die von Henrich²⁾ ermittelten Leitfähigkeiten nicht übereinstimmten mit denen, die später von Hantzsch und Voegelen³⁾ gefunden wurden. Es sollte deshalb zunächst die daraufhin von Henrich geäußerte Vermuthung auf ihre Richtigkeit geprüft werden, dass die gelbe und die rothe Form des Nitrosoorcins in Wasser verschiedene Leitfähigkeiten aufweisen könnten. Das ist in der That der Fall, und damit ist ein besonders schwerwiegender Beweis dafür erbracht, dass diese beide Formen nicht physikalische Modificationen, sondern wahre chemische Isomeren sind, trotzdem sie

¹⁾ Diese Berichte 32, 3419 [1899] u. a. O. ²⁾ Wien. Monatsb. 18, 173.

³⁾ Diese Berichte 35, 1006 [1902].

sich gegen chemische Reagentien in allen wesentlichen Punkten gleichartig verhalten.

Die beiden Isomeren waren zu diesem Zwecke mit grösster Sorgfalt zu reinigen. Zur Gewinnung der gelben Form wurde die concentrirte wässrige Lösung des aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten, reinen Kaliumsalzes etwas unter 0° mit einer ebenfalls gekühlten, verdünnten Schwefelsäure versetzt, bis alles gefällt war. Das hellgelbe Pulver wurde scharf abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt; es fielen dann braungelbe Nadeln aus, die beim Pulverisiren hellgelb erschienen. (Zersetzungspunkt 163° .) Die rothe Form erhielt man rein durch Ansäuern der Kaliumsalzlösung bei Wasserbadtemperatur mit heisser, verdünnter Schwefelsäure und zwei- bis drei-maliges Umkrystallisiren aus viel siedendem Benzol (Umwandlungspunkt $124-125^{\circ}$).

Dass die beiden Formen in wässriger Lösung ihre Individualität beibehalten, zeigt schon die Beobachtung, dass die Lösung der gelben Form orange gelb und die der rothen Form orangeroth ist, etwa von der Farbe einer Kaliumbichromatlösung. Bei gleicher Concentration der Lösungen ist die Farbe der Letzteren also viel dunkler als die der Ersteren.

Die Messungen ergaben für die gelbe Form etwas niedrigere und für die rothe Form etwas böhere Leitfähigkeitswerthe als die früheren Versuche, woraus hervorgeht, dass diese mit nicht ganz reinen Präparaten ausgeführt worden waren.

Gelbe Form bei 25° .

$$\begin{array}{r} \nu = 512 \quad 1024 \\ \mu = 108 \quad 130 \end{array}$$

Rothe Form bei 25° .

$$\begin{array}{r} \nu = 128 \quad 256 \quad 512 \quad 1024 \\ \mu = 85 \quad 114 \quad 150 \quad 190 \end{array}$$

Die rothe Form (k im Mittel = 0.051) ist also erheblich stärker sauer als die gelbe Form (k im Mittel = 0.037).

Die Beständigkeit dieser wässrigen Lösungen ist um so grösser, je grösser die Reinheit der verwendeten Präparate ist. Die wie oben hergestellten Nitrosoorcine änderten ihre Leitfähigkeit in vier Tagen nicht merklich; war aber die rothe Form nicht oder nur einmal aus Benzol umkrystallisirt worden, so nahm ihre Leitfähigkeit z. B. bei $\nu = 512$ in 10 Stunden ab von anfangs 150 Einheiten bis auf 143 Einheiten.

Umgekehrt war das Leitvermögen der nach obiger Vorschrift gereinigten gelben Form nach etwa 16 stündigem Verweilen im Leit-

fähigkeitsgefäss von anfangs 108 Einheiten auf 121 Einheiten (bei $v = 512$) gewachsen, obgleich die ursprüngliche, im verschlossenen Glaskolben aufbewahrte Lösung bei jeder neuen Messung selbst nach mehreren Tagen noch fast denselben kleinen Anfangswerth bei der Leitfähigkeitsmessung beibehalten hatte. Nach alledem dürften die beiden Formen in absolut reinem Zustande auch in wässriger Lösung beliebig lange unverändert bestehen. Da aber die Lösung der stärker sauren rothen Form eine Tendenz zur Leitfähigkeitsabnahme, und umgekehrt die der schwächer sauren gelben Form eine Tendenz zur Leitfähigkeitszunahme zeigt, so scheinen nicht völlig reine Lösungen der beiden Isomeren durch gewisse unbekannte Katalysatoren einem Gleichgewichte beider zuzustreben, das freilich auch nach wochenlangem Stehen derartiger Lösungen niemals auch nur annähernd erreicht wurde — vielleicht deshalb nicht, weil die jedenfalls nur in minimaler Menge vorhandenen, katalytisch wirkenden Verunreinigungen mit der Zeit sich verändern bzw. verschwinden. Mit dieser Annahme stimmt auch die Thatsache überein, dass durch Zusatz von Alkohol beide Lösungen die gleiche Leitfähigkeit annehmen, also identisch werden. Denn die Leitfähigkeit der rothen, sowie der gelben Lösung betrug bei 25°:

| | | | |
|---------------|-------------|---------------------|---------------|
| bei $v = 256$ | nach Zusatz | von 10 pCt. Alkohol | $\mu = 90.6$ |
| » | » | » 25 » | $\mu = 70.6$ |
| » | » | » 50 » | $\mu = 31.5,$ |

und zwar stellte sich dieser Zustand sofort nach dem Hinzufügen des Alkohols ein.

Dagegen liess sich eine solche gegenseitige Umwandlung durch Temperatursteigerung, wenigstens bis auf 50°, nicht nachweisen. Beide Formen zeigten nach Herstellung der ursprünglichen Temperatur auch wieder die ursprünglichen Werthe.

| | | Rothe Form; $v = 512$. | | | | | |
|-----------------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|--|--|
| $\tau = -0.6^{\circ}$ | 10.2° | 18.4° | 31.0° | 33.8° | 47.7° | | |
| $\mu = 80.9$ | 108.4 | 125.8 | 156 | 172 | 193 | | |
| | | Gelbe Form; $v = 512$. | | | | | |
| $\tau = -0.2^{\circ}$ | 10.5° | 18.9° | 30.8° | 39.3° | 47.0° | | |
| $\mu = 64.6$ | 85.9 | 102.3 | 102.3 | 145.5 | 163 | | |

Wie man sieht, wächst die Leitfähigkeit der rothen Form stärker mit der Temperatur, als die der gelben. Doch ist die Zunahme für beide, wie die graphische Darstellung deutlich zeigt, linear.

Verdampft man die wässrigen Lösungen bei Zimmertemperatur im Vacuum, so bleiben augenscheinlich identische Gemische der rothen und der gelben Form zurück. Verdampft man aber bei 60—70°, so bleibt nur die gelbe Form aus beiden Lösungen zurück. Weil aber,

wie Henrich schon bemerkt hat¹⁾, die rothen Krystalle in feuchtem Zustande langsam in die gelben übergehen, so deuten diese Versuche nur darauf hin, dass diese Umwandlung, wie zu erwarten, bei 60—70° bedeutend schneller vor sich geht, als bei Zimmertemperatur; sie geben aber keine Antwort auf die Frage, welche Form bei verschiedenen Temperaturen primär auskrystallisirt.

Trotzdem die beiden Formen in wässriger Lösung ihre Verschiedenheiten bezw. Isomerie beibehalten, konnten doch bisher verschiedene Salze nicht erhalten werden. Selbst als die beiden Formen nach äusserst sorgfältiger Reinigung bei etwa —70° mit Ammoniak behandelt wurden, resultirte nach Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks aus beiden Formen ein und dasselbe hellrothe Ammoniumsalz.

0.1247 g Sbst.: 17.9 ccm N (17°, 752 mm). — 0.2130 g Sbst.: 31.3 ccm N (22°, 752 mm).

$C_7H_{10}O_3N_2$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.48, 16.45.

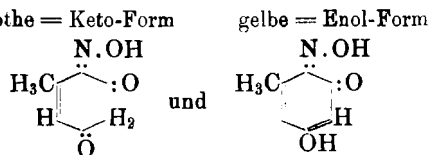
Die Identität dieser beiden Salze ergab sich einerseits aus der Uebereinstimmung der Leitfähigkeiten (bei 25° $\mu_{256} = 102.1$) und andererseits dadurch, dass beide durch Acetylchlorid in absolut-ätherischer Suspension dasselbe Monoacetylderivat (Schmp. 76°) lieferten, das Henrich²⁾ bereits auf diese Weise aus dem Kaliumsalz erhalten hat.

Dass aus concentrirten Alkalilösungen durch Ansäuern in der Hitze die rothe, bei 0° die gelbe Form gefällt wird, ist schon von Henrich nachgewiesen. Versetzt man aber sehr verdünnte Lösungen des Kaliumsalzes mit der theoretischen Menge Salzsäure, sodass alles in Lösung bleibt, so ist in dieser zufolge der Leitfähigkeitsbestimmung die gelbe Form enthalten. Wir fanden:

$$\begin{array}{l} \frac{1}{256}\text{-n. Kaliumsalz} + \frac{1}{256}\text{-n. Salzsäure bei } 25^\circ: \mu_{512} = 261 \\ \text{nach Abzug von Chlorkalium: } \mu_{512} = 149 \\ \hline \text{bleibt für Nitrosoorcine: } \mu_{512} = 112 \end{array}$$

— also der Werth, der mit dem für die gelbe Form gefundenen ($\mu_{512} = 108$) fast genau übereinstimmt.

Zu einer sicheren Constitutionsbestimmung der beiden Formen reichen auch diese Versuche nicht aus, obgleich sie mit Henrich's Ansicht nicht im Widerspruch stehen, dass beide »Nitrosoorcine« als Chinonoxime mit Keto-Enol-Isomerie anzusehen sind. Als dann würden vielleicht die beiden Formen folgende Symbole erhalten:



¹⁾ l. c. S. 175.

²⁾ Wien. Monatsh. 18, 138.

und zwar deshalb, weil die rothe Form die stärkere Säure ist, in der also wohl die saure N.OH-Gruppe zwischen zwei Carbonylen stehen wird. Durch Alkali würde dann die Keto-Form enolisirt werden, weil ja aus alkalischer Lösung beim Ansäuern die gelbe Form entsteht und das von Henrich beobachtete Dikaliumsalz der gelben Form zugehören, weil nur bei dieser noch ein zweites saures Wasserstoffatom disponibel ist.

Ebenso geeignet zur Darstellung dieser Verhältnisse sind aber auch Kehrman's Formeln¹⁾, wonach die eine Form (und zwar wohl die rothe) ein *o*-Chinonoxim, und die andere (gelbe) ein *p*-Chinonoxim wäre. Mit beiden Auffassungen ist auch die von uns bestätigte Thatsache in Uebereinstimmung, dass der Monoäthyläther des »Nitrosoorcins« nicht in zwei Formen erhalten werden kann.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

29. Wilhelm Traube und Arthur Biltz:

Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. December 1905.)

Bei unseren in diesen Berichten vor etwa 15 Monaten²⁾ veröffentlichten Versuchen über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks in natronalkalischer Lösung bei Gegenwart von Kupferhydroxyd hatten wir die Beobachtung gemacht, dass in einer Anzahl von Versuchen, die mit Flüssigkeiten gleicher Zusammensetzung angestellt wurden, die Menge des durch Oxydation von Ammoniak entstehenden Nitrits bis zur Erreichung eines bestimmten Maximums anstieg.

Darauf nahm der Procentgehalt der Lösungen an Natriumnitrit wieder ab, indem dieses zu salpetersaurem Salz oxydirt wurde.

Wir hatten uns damals durch qualitative Reactionen überzeugt, dass in dem Zeitpunkt der Elektrolyse, in dem die Abnahme des Nitritgehaltes begann, im Anodenraum noch freies Alkali vorhanden war³⁾. Ein Theil desselben war natürlich im Verlaufe der Versuche

¹⁾ Diese Berichte 32, 1417 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 37, 3130 [1904].

³⁾ Bei einer Wiederholung unserer Versuche fand Hr. A. Schönwald, dass der Gehalt der Anodenlösung an Natron in dem bezeichneten Zeitpunkte noch etwa 1—2 pCt. betrug.