

sches Pulver, das aus Alkohol mit späterem Zusatz von Aether umkrystallisirt wurde und den Zersetzungspunkt  $120^{\circ}$  zeigte.

0.2730 g Sbst.: 8.20 ccm N ( $21^{\circ}$ , 776 mm). — 0.4527 g Sbst.: 0.2665 g AgJ.

$C_{18}H_{22}ONJ$ . Ber. N 3.54, J 32.15.

Gef. » 3.57, » 31.81.

5) 1.8 g Methyl-benzyl-*o*-anisidin wurden mit 1.7 g Allyljodid versetzt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit setzte sich ein dickes Oel mit Krystallen ab. Nach zwei Tagen war alles zu einer Krystallmasse erstarrt. Mit Aceton und Aether gereinigt, zeigte das Salz den Zersetzungspunkt  $118-120^{\circ}$ ; aus kaltem Alkohol umkrystallisirt, hatte es denselben Zersetzungspunkt ( $119-120^{\circ}$ ) wie das obige Jodid.

γ) 25,3 g Benzyl-allyl-*o*-anisidin wurden mit 14.2 g Methyljodid versetzt und im verschlossenen Gefäss aufbewahrt. Nach einer Woche hatte sich eine harzige, krystallinische Masse in geringer Menge abgesetzt, wobei ein starker Geruch nach Benzyljodid und Allyljodid zu bemerken war. Da sich die Menge des Productes auch nach längerem Stehen nicht mehr vergrösserte, wurden die Krystalle abfiltrirt, mit Aceton und Aether gewaschen und getrocknet. Sie zeigten einen undeutlichen Schmp.  $180-190^{\circ}$  unter Gasentwicklung. Nach jedesmaligem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt; zuletzt wurden einheitliche Prismen erhalten, die keinen Schmelzpunkt zeigten, sondern bei ca.  $210-220^{\circ}$  unter Zersetzung sublimirten. Einige Jodbestimmungen zeigten einen viel grösseren Jodgehalt, als zu erwarten war; es lag ein anomales Reactionsproduct, das Trimethyl-*o*-anisyl-ammoniumjodid vor.

0.3805 g Sbst.: 0.299 g AgJ. — 0.2874 g Sbst.: 0.2260 g AgJ.

$C_{19}H_{16}ONJ$ . Ber. J 43.34. Gef. J 42.45, 42.48.

$C_{18}H_{22}ONJ$ . Ber. J 32.15.

Tübingen und Riga, im December 1905.

### 73. W. Manchot und P. Richter: Ueber die Oxydation des dreiwertigen Titans. II.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 16. Januar 1906; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

In der vorausgehenden Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass die Verbindungen des dreiwertigen Titans bei der Oxydation durch molekularen Sauerstoff doppelt so viel Aequivalente verbrauchen, als dem Uebergang von  $Ti_2O_3$  in  $2TiO_2$  entspricht. Das dreiwertige Titan verhält sich hierbei also wie das zweiwertige Eisen<sup>2)</sup>, nur dass bei

<sup>1)</sup> vergl. S. 320—323 dieses Heftes.

<sup>2)</sup> Manchot, Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 420 [1901].

letzterem kein Wasserstoffsperoxyd auftritt. Nach den Untersuchungen von Manchot und Wilhelms<sup>1)</sup> offenbart sich diese Eigenthümlichkeit des Eisenoxyduls, mehr Sauerstoff umzusetzen, als seinem Uebergang in Oxyd entspricht, auch gegenüber Chromsäure, Uebermangansäure u. a. Oxydantien. Wir haben deshalb eine analoge Untersuchung mit dem Titan angestellt.

Oxydation durch Chromsäure. Bereitet man eine Lösung von Chromsäure und Jodwasserstoff in so viel Wasser, dass die beiden Agentien sich nur ganz allmählich umsetzen, und giebt hierzu Titansesquioxidlösung, so wird augenblicklich eine grosse Menge Jod frei, welche durch Titration mit Thiosulfat bestimmt werden kann.

Bei diesen Versuchen gingen wir von einer schwefelsauren  $TiO_2$ -Lösung aus, von der ein abgemessenes Volumen für jeden Versuch einzeln mit Zink reducirt wurde. Dieses war hier zweckmässiger, als eine Lösung vorrätzig zu halten, weil nur mit ziemlich schwach sauren Lösungen, welche weniger haltbar zu sein scheinen als stark saure, gearbeitet wurde (s. unten). Bei einiger Uebung gelingt es leicht, den Punkt zu treffen, wo die Reduction vollständig ist. Hierfür ist es erforderlich, längere Zeit auf kleiner Flamme zu erhitzen, jedoch nur bis zum beginnenden Sieden, letzteres, weil durch Hinaufspritzen und Eintrocknen von Titan an den Gefässwänden leicht Fehler entstehen. Die Flüssigkeit wird schliesslich purpurviolett und klar; eine trübe, schmutzig bräunliche Färbung zeigt an, dass die Reduction noch nicht beendet ist. Da die Angabe Pisani's<sup>2)</sup>, nach welcher bei dieser Reduction die Stufe  $Ti_2O_3$  entsteht, die Grundlage für die nachfolgenden Versuche bildet, so haben wir es für richtig gehalten, sie nachzucontrolliren und fanden sie bestätigt. Bichromat lieferte uns ebenso gute Resultate wie Permanganat.

Gefunden durch Abdampfen 0.1481 und 0.1485  $TiO_2$ .

» » Titriren 0.1467 » 0.1475 »

Die Werthe fallen leicht ein wenig zu niedrig aus, namentlich wenn die Titanlösung noch warm mit Luft in Berührung kommt, wie es nach den in der vorausgehenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen leicht erklärlich ist. Wir haben deshalb die reducirt Titanlösung in einer Wasserstoffatmosphäre mit Wasser verdünnt und abgekühlt und dann direct in überschüssiges Permanganat oder Bichromat mit Hülfe einer geeigneten Vorrichtung hineingespült, ohne sie mit der Luft in Berührung zu bringen. Das überschüssige Oxydationsmittel wurde jodometrisch zurücktitrirt. Wir haben diese Vorsichtsmaassregeln sowohl bei der Einstellung wie bei den Versuchen selbst eingehalten. Hierzu sei noch erwähnt, dass eine etwaige Reaction zwischen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 325, 105 [1902].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 59, 298 [1864].

TiO<sub>2</sub> und HJ — falls sie überhaupt stattfinden sollte — innerhalb unserer Versuchsbedingungen nicht in Betracht kommt, wie wir durch Controllversuche festgestellt haben. Eine positive Angabe darüber haben wir auch in den Handbüchern nicht gefunden, vielmehr benutzte Piccini<sup>1)</sup> die Eigenschaft der Uebertitansäure, Jod frei zu machen, zur jodometrischen Bestimmung des Peroxydgehaltes.

Man liess die reducirte Titanlösung innerhalb 2—3 Minuten unter sehr starkem Rühren allmählich zufließen.

Die auf directe Reaction zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff zu rechnende Jodmenge konnte bei No. 1—8 ganz vernachlässigt werden, bei No. 9 und 10, wo sie wegen der Vermehrung des Jodkaliums ein wenig grösser ist, wurde sie auf Grund von Controllversuchen mit 0.4 ccm in Abzug gebracht.

Die Geschwindigkeit dieser directen Reaction zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff hängt, ausser von der Concentration dieser beiden Agentien, auch von der Menge der zugesetzten Säure ab. Deshalb wurde letztere so bemessen, dass ihre Wirkung gegenüber der Wirkung des Titans verschwindet. Der Säuregehalt der Titanlösung liess sich durch Titriren vor und nach der Reduction, bei welcher ja Säure verbraucht wird, bestimmen und wurde bei der Abmessung der zuzusetzenden Schwefelsäure berücksichtigt. Er ist in der unter »Schwefelsäure« aufgeführten Zahl mit eingerechnet.

Flüssigkeitsvolumen 2500 ccm.

Ein Aequivalent Sauerstoff entspricht auf 100 ccm Titanlösung bei No. 1—4 59.0 ccm Thiosulfat, bei No. 5—12 27.4 ccm Thiosulfat. 10 ccm Bichromat (<sup>1</sup>/<sub>10</sub> in Bezug auf <sup>1</sup>/<sub>2</sub> O) = 8.6 ccm Thiosulfat.

| Nr.                           | Temperatur | Schwefelsäure<br>(98 in 1000) | <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -Bichromat | <sup>2</sup> / <sub>10</sub> -KJ | Titan  | Thiosulfat |                                |
|-------------------------------|------------|-------------------------------|---|----------------------------------|--------|------------|--------------------------------|
|                               |            |                               |   |                                  |        | gefunden   | berechnet für 2 J <sub>2</sub> |
| 1.                            | 10°        | 50 ccm                        | 30                                      | 25                               | 10 ccm | 11.05      | 11.8                           |
| 2.                            | »          | » »                           | »                                       | »                                | » »    | 11.05      | »                              |
| 3.                            | »          | » »                           | »                                       | »                                | » »    | 10.9       | »                              |
| 4.                            | 0°         | » »                           | »                                       | »                                | » »    | 11.6       | »                              |
| 5.                            | 0°         | 50 ccm                        | 30                                      | 25                               | 10 ccm | 5.2        | 5.5                            |
| 6.                            | »          | 50 »                          | 30                                      | 30                               | 18 »   | 8.3        | 9.8                            |
| 7.                            | »          | 60 »                          | 35                                      | 30                               | 25 »   | 12.7       | 13.7                           |
| 8.                            | »          | 50 »                          | 30                                      | 30                               | 27 »   | 13.1       | 14.8                           |
| 9.                            | »          | 40 »                          | 50                                      | 50                               | 20 »   | 10.6       | 11.0                           |
| 10.                           | »          | 40 »                          | 50                                      | 50                               | 30 »   | 15.8       | 16.4                           |
| Bichromat zum Titan fließend: |            |                               |   |                                  |        |            |                                |
| 11.                           | 0°         | 50 ccm                        | 30                                      | 30                               | 30 ccm | 11.2       | 16.4                           |
| 12.                           | »          | » »                           | »                                       | »                                | » »    | 11.8       | »                              |

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 12, 151.

Die Versuche zeigen, dass zwei Aequivalente Jod auftreten, im ganzen also von einem Atom Titan drei Aequivalente Sauerstoff umgesetzt werden.

Diese Anzahl von Aequivalenten bleibt bei einer erheblichen Vermehrung des Jodwasserstoffes (No. 9 und 10) unverändert und ist unabhängig von der überschüssig angewandten Chromsäure.

Die Differenz zwischen theoretischem und gefundenem Werth ist daraus zu erklären, dass ein kleiner Theil desjenigen Sauerstoffs, welcher auf Jodwasserstoff übertragen werden sollte, von noch nicht oxyditem Titan in secundärer Reaction verbraucht wird. Setzt man nämlich nicht das Titan, sondern das Bichromat als letztes Agens dem System zu, so kann man die Menge des frei werdenden Jods erheblich herabdrücken (No. 11 und 12). Im vorliegenden Fall findet diese secundäre Reaction auch noch nach der Uebertragung des Sauerstoffs auf den Jodwasserstoff statt, weil Titanoxydul auch von Jod allmählich oxydirt wird. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob die letztgenannte Reaction hier einen so grossen Betrag erreichen kann, dass unsere Jodwerthe als wesentlich durch sie erniedrigt anzusehen wären. Das Titanoxydul reagirt aber viel schneller mit Chromsäure als mit Jod, andernfalls könnte ja überhaupt kein Jod frei werden. Es befindet sich beim Eintritt die Flüssigkeit somit nur einen kurzen Moment mit dem Jod zusammen, dessen Concentration erst allmählich zunimmt. Wir haben uns durch Controllversuche, deren Einzelheiten zu viel Raum beanspruchen würden, überzeugt, dass diese Reaction unter den Versuchsbedingungen keinen erheblichen Einfluss auf das Resultat hat. Namentlich wenn das Titan, wie bei den obigen Versuchen, vor dem Zugeben auf etwa das 20-fache Volumen Wasser verdünnt war und bei 0° gearbeitet wurde, konnte sie auch unter weit grösseren Jod- und Titan Concentrationen vernachlässigt werden, als bei den Versuchen in Wirklichkeit gleichzeitig auftreten können.

Die Oxydation von Titansesquioxyd mit Uebermangansäure bei Gegenwart von Weinsäure, in analoger Weise wie beim Eisenoxydul durchgeführt, ergab folgende Resultate:

10 ccm Titanlösung = 5.5 ccm Permanganat = 0.342 ccm Normallösung (bezogen auf  $\frac{1}{2}$  O).

| No. | Eiswasser | Weinsäure | Titan   | Permanganat |            |                     |
|-----|-----------|-----------|---------|-------------|------------|---------------------|
|     |           |           |         | angewandt   | verbraucht | berechnet für 3 O/2 |
| 1.  | 4000      | 50 g      | 7.5 ccm | 20          | 11.1       | 12.3                |
| 2.  | »         | »         | »       | »           | 11.2       | »                   |
| 3.  | »         | »         | »       | »           | 11.4       | »                   |
| 4.  | 8000      | 100 g     | 20 »    | 40          | 29.4       | 33.0                |
| 5.  | »         | »         | »       | 35          | 29.4       | »                   |

Die directe Reaction zwischen Weinsäure und Permanganat konnte, wie Controllversuche zeigten, ganz vernachlässigt werden. An Schwefelsäure wurde nur die in der Titanlösung selbst enthaltene zugesetzt (1 ccm Titanlösung enthält 1 ccm 15-procentiger Schwefelsäure).

Aus der obigen Zusammenstellung geht hervor — mit einer Annäherung, welche über die Zahl der Aequivalente keinen Zweifel lässt —, dass ein Titanatom drei Aequivalente Sauerstoff umsetzt, indem es ein Aequivalent selbst verbraucht und zwei auf die Weinsäure überträgt.

Qualitativ stimmt hiermit die folgende Beobachtung überein: giebt man zu einer Mischung von Permanganat und Salzsäure von solcher Verdünnung, dass sie sich nur langsam verändert, reducirte Titanlösung, so tritt augenblicklich starker Chlorgeruch auf.

Die oxydimetrische Bestimmung des Titans ist somit nicht, wie Pisani 1864 annahm, ohne weiteres auch in salzsaurer Lösung anwendbar, sondern leidet an denselben Uebelständen wie die entsprechende Bestimmung des Eisens und unterliegt den gleichen Beschränkungen.

Die vorstehenden Resultate bestätigen also durchaus die von Manhot beim Eisen gemachten Beobachtungen. Hinsichtlich ihrer Erklärung sei vorläufig auf die frühere Abhandlung über die Theorie der Oxydationsprocesse <sup>1)</sup> insbesondere auf die S. 103 ebenda fixirten Gedanken verwiesen. Eine eingehendere Darlegung an der Hand weiteren Versuchsmaterials soll in kurzem folgen.

#### 74. R. Stoermer und W. König: Ueber 1- und 2-Aminocoumaran (Cumaranamin).

[XVIII. Abhandlung aus dem Cumarongebiet.]

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 31. Januar 1906.)

Nachdem alle Versuche, im Furankern amidirte Cumarone zu gewinnen, fehlgeschlagen waren<sup>2)</sup>, haben wir nunmehr versucht, die substituirten Cumarane darzustellen und sind zu folgenden Ergebnissen gelangt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 325, 93 [1902].

<sup>2)</sup> R. Stoermer und O. Richter, diese Berichte 30, 2097 [1897]; R. Stoermer und G. Calov diese Berichte 34, 771 [1901].