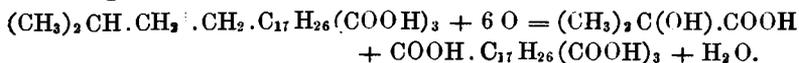
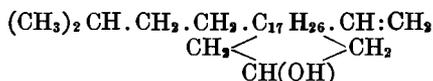


Es ist also geglückt, die 4 Kohlenstoffatome, die bei der Oxydation von $C_{25}H_{40}O_6$ zu $C_{21}H_{30}O_8$ abgespalten werden, als α -Oxyisobuttersäure wiederzufinden. Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit der oben gemachten Beobachtung, daß bei der Reduktion der Trinitrotricarbonsäure Aceton abgespalten wird.

Auf Grund der früheren Arbeiten¹⁾ konnte die Formel des Cholesterins aufgelöst werden in $CH_2 \left\langle \begin{array}{l} C_{32}H_{37} \cdot CH:CH_2 \\ CH(OH) \end{array} \right\rangle CH_3$ Setzen wir den neu nachgewiesenen Isoamylrest $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 -$ in dieses Schema ein, so gelangen wir zu folgendem Formelbild:



Es ergibt sich also, daß von den 27 Kohlenstoffatomen des Cholesterins nunmehr zehn in ihrer Anordnung im Molekül sicher erkannt sind.

433. Kurt H. Meyer: Über die Halochromie der Chinone.

[Aus den Chemischen Universitätsinstituten zu Leipzig und Marburg.]

(Eingegangen am 1. Juli 1908.)

Die Frage nach der Konstitution der farbigen Doppelsalze des Triphenylchlormethans ist in den letzten Jahren eingehend behandelt, aber noch nicht endgiltig entschieden worden. A. v. Baeyer²⁾ nimmt an, daß die Farbsalze ohne Umlagerung aus den farblosen, normalen Estern vom Typ des Triphenylchlormethans entstehen, während Kehrman³⁾ und besonders Gomberg⁴⁾ die Ansicht vertreten, daß die Doppelsalze chinoid seien und sich durch eine Umlagerung aus den farblosen, benzoiden Verbindungen bilden.

¹⁾ Siehe die ausführliche Zusammenstellung im Archiv der Pharmazie 246, 117.

²⁾ Diese Berichte 40, 3083 [1907]. ³⁾ Diese Berichte 34, 3815 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 40, 1847 [1907].

Es schien nun von Interesse zu sein, die Chinone selber auf die Fähigkeit zur Halochromie hin zu prüfen und die Resultate für die Theorie der Halochromie im allgemeinen zu verwerten. Bis jetzt liegen nur wenige Beobachtungen über die Halochromie der Chinone vor. Kehrman¹⁾ hat ein rotes Monosulfat und ein rotes Mononitrat des Phenanthrenchinons beschrieben, Vorländer²⁾ ein nur bei tiefer Temperatur beständiges rotes Monohydrochlorid.

Es ergab sich nun, daß die Chinone allgemein fähig sind, mit Säuren oder gewissen Metallhalogeniden salzartige Verbindungen zu bilden, deren Farbe regelmäßig bedeutend tiefer ist als die der freien Chinone. Alle diese Farbsalze zersetzen sich leicht mit Wasser und liefern dann das Chinon in unverändertem Zustande zurück; sie sind also lockere Additionsverbindungen.

Meistens wurden nur die Doppelsalze mit Aluminiumchlorid, Zinnchlorid oder Antimonpentachlorid dargestellt; derartige Salze sind völlige Analoga der Salze mit anorganischen Säuren, wie besonders Werner³⁾ und Straus⁴⁾ hervorgehoben haben.

Wie ferner spektroskopisch am Diphenylchinomethan und am Benzaurin nachgewiesen wurde, besitzen die Zinnchloridsalze und die Sulfate der Chinone das gleiche Absorptionsspektrum; sie sind also auch optisch gleichwertig.

Das zunächst in Betracht kommende Benzochinon verbindet sich mit Zinnchlorid in Benzollösung zu dem roten, benzolhaltigen Doppelsalz $C_6H_4O_2 \cdot SnCl_4 \cdot C_6H_6$. Einigemal wurde auch das benzolfreie ebenfalls rote Salz, $C_6H_4O_2 \cdot SnCl_4$, erhalten. Aus beiden Salzen läßt sich das Chinon durch Zersetzen mit Wasser quantitativ wiedergewinnen, was beweist, daß in den roten Verbindungen das Chinon keine tiefgreifende Änderung erlitten hat. Wie qualitativ gezeigt wurde, bilden auch Toluchinon, Xylochinon und Thymochinon entsprechende Verbindungen.

α -Naphthochinon gibt mit Antimonpentachlorid ein rotes Salz $C_{10}H_6O_2(SbCl_5)_2$, das im Exsiccator sich bald unter Zersetzung grünlich färbt; das in freiem Zustande bekanntlich fast farblose Anthrachinon liefert das entsprechende, aber im Exsiccator beständige Salz $C_{12}H_8O_2(SbCl_5)_2$.

β -Naphthochinon verbindet sich mit Zinnchlorid zu einem grünen Salz $C_{10}H_6O_2SnCl_4$; da sich aber das Chinon nicht unzersetzt

¹⁾ Diese Berichte **35**, 343 [1902]. ²⁾ Ann. d. Chem. **341**, 25 [1905].

³⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Seite 91.

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 3277 [1904].

daraus wiedergewinnen läßt, so ist es zweifelhaft, ob auch dem reinen Salze die grüne Farbe zukommt. Doch wird dies immerhin wahrscheinlich durch die Beobachtungen am Phenanthrenchinon.

Phenanthrenchinon gibt nämlich außer den oben erwähnten roten Salzen auch solche von tiefgrüner Farbe. Von derartigen Salzen wurden das dunkelgrüne Zinnchloridsalz dargestellt, das mit und ohne Krystallbenzol erhalten wurde, ferner das Aluminiumchloridsalz. Hierher gehört auch das Disulfat, das in der dunkelgrünen Lösung des Phenanthrenchinons in konzentrierter Schwefelsäure enthalten sein dürfte. Auch einige neue rote Salze wurden noch dargestellt: die Salze mit Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Zinkchlorid.

Wichtig ist ferner, daß Schwefeldioxyd in derselben Weise wie die Säuren oder Metallchloride fungieren kann; es vereinigt sich nämlich bei tiefer Temperatur mit Phenanthrenchinon zu einem ziegelroten Additionsprodukt. Es seien an dieser Stelle die Farbsalze des Phenanthrenchinons aufgezählt:

$C_{14}H_8O_2 \cdot HCl$ rot, nur bei tiefer Temperatur beständig (Vorländer).

$C_{14}H_8O_2 \cdot HNO_3$ rot (Kehrmann).

$C_{14}H_8O_2 \cdot H_2SO_4$ rot (Kehrmann).

$C_{14}H_8O_2 \cdot ZnCl_2$ rotviolett.

$(C_{14}H_8O_2)_2 \cdot HgCl_2$ rot.

$(C_{14}H_8O_2)_3 \cdot FeCl_3$ rostrot.

$C_{14}H_8O_2 \cdot (SO_2)_n$ ziegelrot, nur bei tiefer Temperatur beständig.

$C_{14}H_8O_2 \cdot SnCl_4 \cdot C_6H_6$ grün.

$C_{14}H_8O_2 \cdot SnCl_4$ grün.

$C_{14}H_8O_2 \cdot AlCl_3$ grün.

$[C_{14}H_8O_2 \cdot (SO_4H_2)_2$ grün, nur in Lösung vorhanden.]

Wovon das Auftreten zweier verschiedenfarbiger Reihen von Salzen abhängt, ist noch nicht zu entscheiden; doch ist es immerhin wahrscheinlich, daß die roten Salze entstehen, wenn nur ein Sauerstoffatom an der Salzbildung teilnimmt, die grünen dagegen, wenn beide beteiligt sind.

Einführung von Halogen scheint die Basizität und damit die Fähigkeit, Farbsalze zu bilden, bedeutend zu vermindern. So ließ sich weder vom Chloranil, noch vom Tetrachlororthochinon ein Doppelsalz isolieren, wenn auch die Chloroformlösung des letzteren durch Zinnchlorid tiefer gefärbt wird und sich so eine schwache Tendenz zur Halochromie nachweisen ließ.

Ganz entsprechend wie die gewöhnlichen Chinone verhalten sich auch die Methylenchinone, als deren Typ das leicht zugängliche

Fuchson und das Benzaurin untersucht wurden. Ein dunkles Sulfat des Benzaurins ist von A. v. Baeyer¹⁾ beschrieben worden; hierher gehört auch das Sulfat des Aurins. Es wurden nur die Absorptionsspektren der Lösungen der freien Methylenchinone in Chloroform, ferner die der Zinnchloriddoppelsalze in Chloroform und der Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen. Während die freien Chinone das Violett nur allgemein absorbieren, ohne ein Band zu zeigen, besitzen die Zinnchloridsalze und die Sulfate dasselbe charakteristische Absorptionsband im Blaugrün. Auch hier sind also die Doppelsalze tiefer farbig als die freien Verbindungen.

Im Anschluß an die vorangehenden Versuche wurden noch zwei aromatische Ketone, Benzophenon und Benzil, auf Halochromie geprüft. Dabei wurde ein schwefelgelbes Salz des Benzophenons mit Antimonpentachlorid, $C_{13}H_{10}O(SbCl_5)_2$, und ein ebenfalls gelbes des Benzils mit Zinnchlorid, $C_{14}H_{10}O_2 \cdot SnCl_5$, isoliert. Auch das Diphenylketon (Fluorenon) gibt mit Zinnchlorid ein rotbraunes Doppelsalz.

Was nun die Konstitution der Chinonsalze anlangt, so muß man jedenfalls annehmen, daß in ihnen das Chinon unverändert erhalten ist oder richtiger keine formulierbare Änderung erfahren hat; denn eine andere Formel würde ja die Farbe erst recht nicht erklären, und auch chinhydrontartige Formeln lassen sich nicht anwenden. Für alle anderen halochromen Erscheinungen läßt sich die Möglichkeit diskutieren, daß sie auf einer Umlagerung beruhen; so nimmt Gombert²⁾ an, daß sich in allen derartigen Fällen, z. B. auch beim Dibenzalacetonechlorid, ein benzoider Kern in einen chinoiden verwandelt³⁾. Auch die dunkelfarbigsten Säuresalze der hellen Chinonimine aus Di- und Triamidotriphenylcarbinol werden ja von A. von Baeyer⁴⁾ und neuerdings von Willstätter⁵⁾ als Verbindungen von veränderter Struktur gedeutet. Die Chinonsalze lassen derartige Annahmen nicht zu; sie nötigen vielmehr zu der Schlußfolgerung, daß lediglich die Anlagerung von Säure oder von Metallhalogeniden die Farbe von schwach farbigen oder fast farblosen Verbindungen wesentlich vertiefen kann.

Es ist somit kein Grund vorhanden, jedesmal eine Umlagerung anzunehmen, falls bei der Anlagerung von Säure die Farbe sich vertieft. Auch die Farbe der oben beschriebenen Salze des Benzils und Benzophenons kann man dann ungezwungen allein auf die Anlagerung

1) Diese Berichte **36**, 2791 [1903]. 2) Diese Berichte **40**, 1873 [1907].

3) Vergl. auch Zincke und Mühlhausen, diese Berichte **36**, 133 [1906], wo eine chinoide Formel für *p*-Dioxydibenzalacetone besprochen wird, und Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 1191 [1902].

4) Ann. d. Chem. **354**, 164 [1907]. 5) Diese Berichte **41**, 1467 [1908].

von Säure zurückführen. Von demselben Standpunkte aus lassen sich auch das farbige Zinnchloriddoppelsalz des Benzophenonchlorids¹⁾ sowie endlich die Doppelsalze des Triphenylchlormethans betrachten: Die Farbe würde dann allein durch die Anlagerung von Metallchlorid an das farblose oder richtiger schwach hellgelbe Triphenylchlormethan entstehen. Naturgemäß müssen sich dann auch die halochromen Triarylcannabinolsulfate als Anlagerungsverbindungen auffassen lassen: In der Tat enthalten sie sämtlich ein Molekül Schwefelsäure mehr, als der Formel eines normalen, nach dieser Auffassung farblosen Sulfats entsprechen würde (cf. v. Baeyers²⁾ Sulfate $(C_6H_4Cl)_3C \cdot SO_3H + H_2SO_4$ und $(C_6H_4J)_3C \cdot SO_3H + H_2SO_4$ und Gomborg³⁾, dessen Triphenylcannabinolsulfat ebenfalls zu viel Schwefel enthält). Hiernit stimmt überein, daß auch das Triphenylchlormethan entsprechende, gelbe Verbindungen mit überschüssiger Salzsäure liefert; ich konnte bei tiefer Temperatur die gelben Verbindungen $(C_6H_5)_3C \cdot Cl(HCl)_6$ und $(C_6H_5)_3C \cdot Br(HBr)_6$ darstellen. Auch die gelbe Lösung des Triphenylchlormethans in Schwefeldioxyd enthält vermutlich ein farbiges Additionsprodukt, da ja Schwefeldioxyd derartige halochrome Verbindungen eingehen kann, wie oben am Phenanthrenchinon gezeigt wurde. Diese Art der Betrachtung schließt sich im Wesentlichen der Ansicht A. v. Baeyers an, daß die Farbsalze die gleiche Struktur besitzen, wie die freien, farblosen Verbindungen.

Experimentelles.

Benzochinon-Zinnchlorid, O: $C_6H_4:O$, $SnCl_4$, C_6H_6 .

Gibt man zu einer Lösung von 3 g Benzochinon in 100 g trocknen Benzols 3 g Zinntetrachlorid in Benzollösung, so wird die gelbe Lösung sofort rot und scheidet nach kurzer Zeit lange, voluminöse Nadeln von dunkelroter Farbe aus. Sie lassen sich unter Abschluß von Feuchtigkeit absaugen und mit Benzol nachwaschen. Im Exsiccator zersetzt sich der größte Teil. Die im Exsiccator getrocknete und möglichst von zersetzter Substanz befreite Probe ergab durch die Analyse, daß das Salz ein Molekül Krystallbenzol enthielt.

0.3300 g Sbst.: 30.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{12}H_{10}O_2SnCl_4$. Ber. Cl 31.86. Gef. Cl 32.33.

Ferner wurde das Mengenverhältnis von Chlor zu Chinon titrimetrisch ermittelt, indem das frisch dargestellte und rasch mit Benzol ausgewaschene Salz in 100 ccm Wasser zersetzt und je 20 ccm der so erhaltenen Lösung

¹⁾ Gomborg, diese Berichte **35**, 1837 [1902].

²⁾ Diese Berichte **38**, 1161 [1905]. ³⁾ Diese Berichte **37**, 3543 [1904].

auf Chinon und auf Salzsäure titriert wurden. Das Chinon wurde dabei nach A. Valeur¹⁾ bestimmt.

20 ccm Lösung: 19.80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 20 ccm Lösung: 9.67 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

Da 1 Mol. Chinon 2 Mol. Jodwasserstoff oxydiert, da ferner 1 Mol. Zinnchlorid 4 Mol. Natronlauge neutralisiert, so folgt, daß in dem Salze 1 Mol. Zinnchlorid auf 1 Mol. Chinon enthalten ist.

Einigemal fiel unter Bedingungen, die nicht genau angegeben werden können, ein anderes Salz in dunkelroten Blättchen aus; es ist wahrscheinlich das benzolfreie Doppelsalz $O:C_6H_4:O, SnCl_4$.

Da es sich im Exsiccator noch leichter zersetzt, so konnte die Analyse nur ein ungenaues Resultat ergeben:

0.2860 g Sbst.: 28.90 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_6H_4O_2SnCl_4$. Ber. Cl 38.5. Gef. Cl 35.7.

Die wie oben ausgeführte Titrieranalyse des frisch dargestellten, unzersetzten Salzes ergab, daß in ihm 1 Molekül Zinnchlorid auf 1 Molekül Chinon kommt.

20 ccm Lösung: 38.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 20 ccm Lösung: 19.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

α -Naphthochinon-Antimonpentachlorid, $O:C_{10}H_6:O, (SbCl_5)_2$, krystallisiert aus der Lösung des Chinons in CS_2 beim Zugeben von $SbCl_5$, in CS_2 gelöst, in roten Nadeln aus, aus denen sich nur gleich nach dem Ausfällen das Chinon durch Zersetzen mit Alkohol wiedergewinnen läßt. Im Exsiccator wird das Salz grünlich unter weitgehender Zersetzung.

0.4280 g Sbst.: 0.8250 g AgCl.

$C_{10}H_6O_2(SbCl_5)_2$. Ber. Cl 47.1. Gef. Cl 47.9.

Anthrachinon-Antimonpentachlorid, $O:C_{14}H_8:O, (SbCl_5)_2$, fällt aus einer heißen, konzentrierten Lösung des Chinons in Chloroform aus, wenn man viel überschüssiges $SbCl_5$ hinzufügt. Zinnoberrote Nadeln; werden an der Luft gelb, dann farblos. Mit Wasser wird sofort Anthrachinon zurückgebildet.

0.4582 g Sbst.: 0.8303 g AgCl.

$C_{14}H_8O_2(SbCl_5)_2$. Ber. Cl 44.73. Gef. Cl 44.80.

β -Naphthochinon-Zinnchlorid, $O:C_{10}H_6:O, SnCl_4$, fällt durch Zusammenbringen der Komponenten in Schwefelkohlenstofflösung in grünen Flocken aus, die beim Zersetzen mit Wasser oder Alkohol gelblich-grüne Zersetzungsprodukte bilden.

0.1610 g Sbst.: 15.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{10}H_6O_2SnCl_4$. Ber. Cl 33.88. Gef. Cl 33.50.

Salze des Phenanthrenchinons.

Aus allen Salzen läßt sich das Phenanthrenchinon unverändert wiedergewinnen.

a) Rote Salze.

Phenanthrenchinon-Quecksilberchlorid, $(C_{14}H_8O_2)_2, HgCl_2$, dargestellt durch Zusammengeben der erwärmten Lösungen von Phenanthrenchinon in Chloroform und Quecksilberchlorid in Eisessig. Kleine, rote Krystalle.

0.5110 g Sbst.: 14.74 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.5070 g Sbst.: 0.2091 g AgCl.
 $C_{28}H_{16}O_4, HgCl_2$. Ber. Cl 10.31. Gef. Cl 10.25, 10.21.

Phenanthrenchinon-Zinkchlorid, $C_{14}H_8O_2, ZnCl_2$, krystallisiert aus der heißen Lösung der Komponenten in Eisessig in rot-violetten Nadelchen aus.

0.2492 g Sbst.: 14.86 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.3355 g Sbst.: 0.2775 g AgCl.

$C_{14}H_8O_2, ZnCl_2$. Ber. Cl 20.59. Gef. Cl 20.63, 20.45.

Phenanthrenchinon-Eisenchlorid, $(C_{14}H_8O_2)_3, FeCl_3$, ebenso dargestellt, krystallisiert in rostroten Prismen.

0.2433 g Sbst.: 0.1353 g AgCl.

$C_{42}H_{24}O_6, FeCl_3$. Ber. Cl 13.54. Gef. Cl 13.75.

Phenanthrenchinon und Schwefeldioxyd. Kühlt man die hellgelbe, konzentrierte Lösung des Chinons in flüssigem Schwefeldioxyd auf -50° ab, so erstarrt sie zu ziegelroten Krystallen, die beim Erwärmen wieder zu der hellgelben Lösung schmelzen und nach dem Verdampfen des Schwefeldioxyds unverändertes Phenanthrenchinon hinterlassen. Das Additionsprodukt reiht sich durch seine Farbe an die roten Salze an.

b) Grüne Salze.

Phenanthrenchinon-Zinnchlorid, $C_{14}H_8O_2, SnCl_4$, fällt sofort in dunkelgrünen Nadelchen aus, wenn man die Lösungen der Komponenten in Chloroform zusammengibt. An der Luft färbt es sich rot, indem sich vermutlich unter Wasseraufnahme ein Salz der roten Reihe bildet; denn beim Erhitzen oder im Exsiccator wird es wieder grün.

0.1743 g Sbst.: 15.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.2720 g Sbst.: 23.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{10}H_8O_4, SnCl_4$. Ber. Cl 30.30. Gef. Cl 30.62, 30.91.

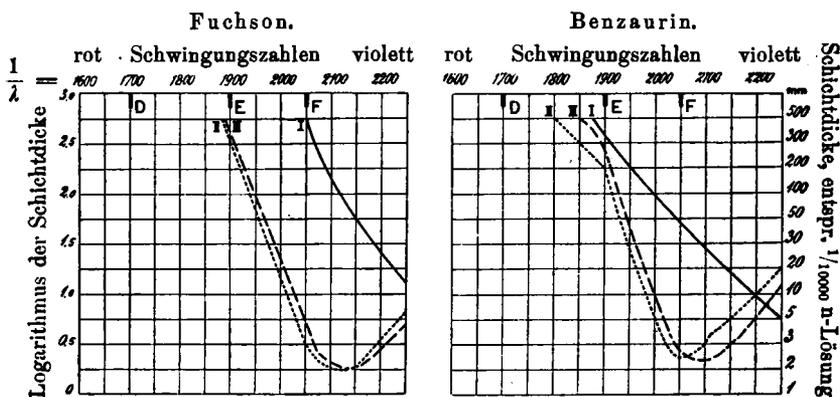
Aus Benzollösung erhält man ein grünes, benzolhaltiges Salz, $C_{14}H_8O_2, SnCl_4, C_6H_6$.

0.4752 g Sbst.: 35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{20}H_{14}O_2, SnCl_4$. Ber. Cl 25.1. Gef. Cl 26.0.

Phenanthrenchinon-Aluminiumchlorid, $C_{14}H_8O_2, AlCl_3$.
Fügt man zu der Lösung des Chinons in Chloroform eine Lösung von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol, so fällt ein grüner Niederschlag aus, der ungefähr die Zusammensetzung des einfachen Doppelsalzes, $C_{14}H_8O_2, AlCl_3$ besitzt, sich aber nicht von anhaftendem Nitrobenzol befreien läßt. An der Luft raucht er stark und wird rasch gelb, ohne daß eine rote Zwischenstufe auftritt.

Die Lichtabsorption der Methylenchinone und ihrer Salze ist in den folgenden Figuren nach der Methode von Hartley und Baly aufgezeichnet und zwar nur für das sichtbare Spectrum¹⁾.



Figur 1 (links).

1. Volle Kurve: Fuchson in Chloroform.
2. Punkt-Kurve: Fuchson in Chloroform mit überschüssigem $SnCl_4$.
3. Strich-Kurve: Fuchson in konz. H_2SO_4 .

Figur 2 (rechts).

1. Volle Kurve: Benzaurin in Chloroform.
2. Punkt-Kurve: Benzaurin in Chloroform mit überschüssigem $SnCl_4$.
2. Strich-Kurve: Benzaurin in konz. H_2SO_4 .

Benzophenon-Antimonpentachlorid, $(C_6H_5)_2CO, (SbCl_5)_2$,
krystallisiert aus der Lösung der Componenten in Schwefelkohlenstoff
in gelben Nadeln aus, die mit Wasser unverändertes Benzophenon
regenerieren.

0.5101 g Sbst.: 0.968 g $AgCl$.

$C_{13}H_{10}OSb_2Cl_{10}$. Ber. Cl 45.7. Gef. Cl 46.0.

Benzil-Zinnchlorid, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5, SnCl_4$, aus Schwefel-
kohlenstoff in gelben Tafeln, die mit Wasser Benzil zurückliefern.

¹⁾ cf. z. B. K. H. Meyer und A. Hantzsch, diese Berichte 40, 3486
[1907].

0.4685 g Sbst.: 38.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{14}H_{10}O_2SnCl_4$. Ber. Cl 30.1. Gef. Cl 29.3.

$[C_6H_5.CO.CO.C_6H_5]_2.SnCl_4$ fällt aus der Benzollösung der Componenten in gelben Nadeln aus.

0.4293 g Sbst.: 24.68 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{28}H_{20}O_4SnCl_4$. Ber. Cl 20.8. Gef. Cl 20.3.

Doppelsalz aus Triphenylchlormethan und Salzsäure, $(C_6H_5)_3CCl.(HCl)_6$. Salzsäuregas wurde über ein Schiffchen mit Substanz geleitet, das sich in einem von außen kühlbaren Rohre befand.

Wenn nichts mehr absorbiert wurde, wurde das Schiffchen schnell in $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge geworfen und zurücktitriert. Die durch Adsorption festgehaltene Menge Säure ist recht unbedeutend. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Salzsäure nicht auf Triphenylchlormethan ein, bei -60° vereinigt sie sich mit ihm zu einem eigelben Additionsprodukt, das schon bei -45° Salzsäure abgibt.

0.4480 g Sbst.: 124.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, daraus berechnet sich für ein Äquivalent Triphenylcarbinol 7.046 Äquivalente Salzsäure. Da hierbei auch das von vornherein vorhandene Carbinolchlor bestimmt wird, waren 6 Äquivalente Salzsäure angelagert.

Doppelsalz aus Triphenylbrommethan und Bromwasserstoff, $(C_6H_5)CBr.(HBr)_6$. Wie voriges dargestellt. Eigelb.

0.3883 g Sbst.: 81.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, entsprechend 6.89 Äquivalente Bromwasserstoff. Demnach waren 6 Äquivalente Bromwasserstoff angelagert.

434. R. Kempf und Ed. Oehler: Über eine Reaktion zwischen Ammoniumpersulfat und Natriumsuperoxyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juli 1908.)

Wie der eine von uns früher beschrieb¹⁾, bilden sich beim bloßen Stehen einer wäßrig-alkalischen Lösung von Ammoniumpersulfat große Mengen Salpetersäure, indem der aktive Sauerstoff des persulfosauren Alkalis das durch die Natronlauge frei gemachte Ammoniak bereits bei gewöhnlicher Temperatur fast quantitativ zu Salpetersäure oxydiert. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, daß durch Silberperoxyd, das leicht durch Einwirkung von Alkalipersulfaten auf Silbersalze entsteht, freies Ammoniak nicht zu Salpetersäure, sondern glatt zu elementarem Stickstoff oxydiert wird.

¹⁾ R. Kempf, diese Berichte 38, 3972 [1905].