

Rhombische Krystalle mit Metallglanz und Pleochroismus. Achsenfarben: $c = \text{rot}$; $a = \text{braunschwarz}$; $a = b$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 27.60. Gef. Os 27.54.

XIV. β -Naphthylammonium-hexachloroosmeat,
 $[\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}_3]_2\text{OsCl}_6$.

Bildet bräunlichrote Blättchen, die sich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol auch beim Erhitzen nur schwer lösen.

Rhombisch. Von Prismen mit einem Prismenwinkel von 118° begrenzt. Die Krystalle zeigen matten Glasglanz und Pleochroismus. Achsenfarben: $c = \text{gelb}$; $a = \text{gelblichrot}$; $a = b$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 27.60. Gef. Os 27.67.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung standen, wie auch hier mit aufrichtigem Dank erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

Erlangen, im Januar 1911.

40. S. M. Losanitsch: Über die Elektrosynthesen. VI.¹⁾

(Eingegangen am 12. Januar 1911.)

Versuche mit Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Früher wurde gezeigt, daß unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Formaldehyd entsteht, welcher sofort zu aldehydartigen Produkten weiter kondensiert wird²⁾. Die nähere Untersuchung dieser Reaktion ist der Gegenstand folgender Mitteilung.

Da diese Elektrosynthese äußerst langsam verläuft, wurden vier Elektrisatoren neben einander geschaltet und mit einem und demselben Induktor verbunden. Das entstandene Produkt schlägt sich an den Wänden des Elektrisators als gelbe Masse nieder, und die Menge derselben beträgt nach achttägiger Tätigkeit des Apparats etwa zwei Gramm. Das Reaktionsprodukt besteht aus zwei Teilen, von denen der eine nur in geringer Menge entstehende, flüssig und in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist, während das feste Hauptprodukt nur wasserlöslich ist. Die Trennung wird am besten durch Fällen der konzentrierten wäßrigen Lösung mit Alkohol und Äther

¹⁾ Auszug aus einer Mitteilung der Serbischen Akademie der Wissenschaften. — Fortsetzung der V. Mitteilung, B. 43, 1871 [1910].

²⁾ B. 30, 135 [1897].

bewirkt. Der flüssige Anteil ist dickflüssig, riecht nach Paraldehyd und enthält Ameisensäure. Das ausgefällte feste Produkt wird in Wasser gelöst, filtriert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zur Trockne eingedampft, wobei eine feste gelbe Verbindung $C_{12}H_{18}O_{11}$ zurückbleibt. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther und geruchlos. Ihre wäßrige Lösung besitzt einen caramelartigen Geruch und ist, wie wir weiter sehen werden, hydrolytisch gespalten. Sie verändert sich beim Erwärmen und wird rotbraun; beim Eindampfen auf dem Wasserbad bleibt eine dunkelbraune Masse zurück. Beim Erhitzen zersetzt sich die feste Substanz gegen 100° , bei höherer Temperatur bläht sie sich auf und verkohlt. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze und ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur und beim vorsichtigen Erwärmen unter Spiegelbildung. Die Analyse der vakuumtrocknen Substanz ergab folgende Werte:

$C_{12}H_{18}O_{11}$. Ber. C 42.6, H 5.3, O 52.1.
Gef. » 43.0, 42.4, » 5.4, 5.4, » — .

Die gelbe Verbindung kann, wie wir später sehen werden, als das erste Anhydrid von $C_6H_{10}O_6$ aufgefaßt werden. Wenn ihre wäßrige Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft wird, bleibt eine dunkle Masse von folgender Zusammensetzung zurück:

$C_6H_8O_5$. Ber. C 45.0, H 5.0, O 50.0.
Gef. » 45.4, » 5.1, » — .

Dieser Körper gibt nicht mehr die Aldehydreaktion und ist als zweites Anhydrid von $C_6H_{10}O_6$ aufzufassen:

Die Molekulargewichtsbestimmung der gelben Verbindung ($C_{12}H_{18}O_{11}$) nach der Methode der Gefrierpunktniedrigung der wäßrigen Lösung wurde von Dr. S. M. Losanitsch ausgeführt und ergab folgende Werte:

1. 0.3893 g Subst., gelöst in 6.4 g Wasser:
 sofort $d = 0.359$ $M_1 = 313$
 nach 6h $d = 0.547$ $M_2 = 206$
 » 22h $d = 0.606$ $M_3 = 186$
 » 28h unverändert

0.3893 g Subst., gelöst in 12.2 g Wasser:
 nach 28h $d = 0.335$ $M = 176$.

2. 0.3695 g Subst., gelöst in 12.0 g Wasser:
 sofort $d = 0.197$ $M_1 = 289$
 nach 24h $d = 0.337$ $M_2 = 169$.

$C_6H_{10}O_6$. Ber. 178. Gef. 186, 176, 169.
 $C_{12}H_{18}O_{11}$. » 338. » 313, 289.

Aus diesem Verhalten der wäßrigen Lösung ist zu schließen, daß in derselben $C_{12}H_{18}O_{11}$ unter Wasseraufnahme in zwei Moleküle $C_6H_{10}O_6$ gespalten wird. Wird aber diese wäßrige Lösung im Vakuum eingedampft, so resultiert wiederum nur die gelbe Verbindung; es tritt also Anhydridbildung ein.

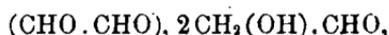
Beim Versetzen der wäßrigen Lösung der gelben Verbindung mit Phenylhydrazin-acetat scheidet sich sofort ein hellgelber Niederschlag aus, der nach kurzer Zeit braunrot wird. Aus Alkohol krystallisiert er in gelben, rhombischen Tafeln und zeigt alle Eigenschaften des Glyoxal-phenylosazons, das bereits W. Löb¹⁾ aus den Produkten der Reaktion gewonnen hat. Die Analyse ergab folgende Werte:

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. C 70.60, H 5.90, N 23.5.
Gef. » 70.40, » 6.15, » 24.0.

Die Identifizierung wurde mit dem nach E. Fischer²⁾ aus Aminoacetal und Phenylhydrazin dargestellten Osazon durchgeführt. Beide Osazone sowohl wie ihr Gemisch schmolzen zwischen 176° und 177°. Aus 0.6 g gelber Verbindung wurden 0.3 g Osazon gewonnen.

Aus der Leichtigkeit, mit der das Osazon aus der gelben Verbindung entsteht, ist zu schließen, daß dieselbe ein leicht aufspaltbares Kondensationsprodukt des Glyoxals ist. Als ein weiterer Beleg zugunsten dieser Auffassung kann noch das Verhalten der gelben Verbindung gegen Hydroxylamin angeführt werden. Es gelingt, aus ihr nach der V. Meyerschen Methode — Vermischen ihrer konzentrierten Lösung mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, das mit der äquivalenten Menge Alkali versetzt ist, Stehenlassen und Ausäthern — Glyoxim zu gewinnen, das mit dem V. Meyerschen in allen Eigenschaften übereinstimmt³⁾. 0.6 g gelber Verbindung gab 0.2 g Glyoxim.

Die gelbe Verbindung $C_{12}H_{18}O_{11}$ ist, wie oben gezeigt, ein Anhydrid der hypothetischen Verbindung $C_6H_{10}O_6$. Nach ihrer Elementarzusammensetzung und nach ihrer Fähigkeit, Glyoxalosazon und Glyoxim zu geben, ist sie als eine Verbindung folgender Art aufzufassen:



mit welcher Konstitution auch das Entstehen des Osazons und des Oxims in kleinen Ausbeuten seine Erklärung findet.

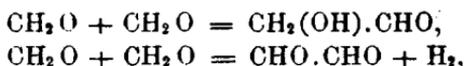
Die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff kann auf folgende Weise auf-

¹⁾ Z. El. Ch. 12, 300 [1906].

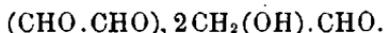
²⁾ B. 26, 92 [1893].

³⁾ B. 16, 505 [1883].

gefaßt werden. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entsteht zunächst Formaldehyd, der sich zu den folgenden zwei Aldehyden kondensiert:



welche zu folgender Verbindung zusammentreten:



Die Versuche über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Methan haben gezeigt, daß die Reaktion in verschiedenen Richtungen verläuft. Zunächst vereinigen sich die beiden Komponenten zu Aldehyd, und dieser kondensiert sich weiter¹⁾; dann bilden sich aus Methan unter Wasserstoffabspaltung höhere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe²⁾, die sich ebenfalls wie der abgespaltene Wasserstoff mit Kohlenoxyd zu höheren aldehydartigen Substanzen kondensieren³⁾. Das Kondensationsprodukt aus Kohlenoxyd und Methan läßt sich in zwei Teile zerlegen, einen wasserlöslichen und einen wasserunlöslichen⁴⁾; der erste ist identisch mit der gelben Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entsteht; der zweite besteht aus höheren aldehydartigen Produkten.

Zu denselben Ergebnissen führte die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff; es bildet sich ebenfalls die gelbe Verbindung. Bei dieser Reaktion wird offenbar zuerst Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert, welches dann mit Wasserstoff in Reaktion tritt.

41. R. Stoermer und K. Brachmann: Zur Kenntnis des Oxindigos.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 30. Januar 1911.)

Eine Reihe von Derivaten des 1-Nitrocumarons, die in der 2-Stellung einen sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Rest tragen, neigt dazu, bei Behandlung mit Säuren oder Alkalien in eine bei 276° schmelzende, gelbe, stickstofffreie Verbindung überzugehen, die seit einigen Jahren Gegenstand der Untersuchung im hiesigen Institut ist. Sie wurde zu-

¹⁾ B. 30, 135 [1897]; 42, 4397 [1909].

²⁾ Berthelot, C. r. 126, 568; S. M. Losanitsch, B. 42, 4397 [1909].

³⁾ B. 40, 4666 [1907]; 41, 2686 [1908].

⁴⁾ Sämtliche, bisher elektrokondensierte Produkte sind wasserunlöslich, ausgenommen diejenigen, die sich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bilden.