

[3-Methoxy-4.5-methylenedioxy-benzyl]-phenyl-thioharnstoff,  $(C_9H_9O_2).NH.CS.NH.C_6H_5$ . Das Amin wird mit der nötigen Menge Phenylsenfö 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das zunächst leimartige Produkt erstarrt beim Stehen krystallinisch. Der Körper ist in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Benzol, namentlich in der Hitze, löslich. Er krystallisiert aus heißem Alkohol in kleinen Platten, die sich säulenförmig über einander lagern. Schmp. 143°.

0.1520 g Subst.: 0.1140 g  $SO_2$ , Ba.

$C_{16}H_{16}O_2N_2S$ . Ber. S 10.14. Gef. S 10.30.

[ $\beta$ -3-Methoxy-4.5-methylenedioxy-benzylimino-propyl]-methyl-keton,  $CH_3.C[ :N.CH_2^1.C_6H_3(OCH_3)^2(O_2CH_2)^{4,5} ].CH_2.CO.CH_3$ . Das Amin und Acetylaceton, zu gleichen Molekülen zusammengebracht, wirken unter starker Erwärmung und Wasserabscheidung auf einander ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die zunächst glasig erstarrte Masse wurde mit der Zeit krystallinisch. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem, hochsiedendem Ligroin schmolz der Körper bei 73°. Der Analyse zufolge ist das Kondensationsprodukt in diesem Zustande noch nicht ganz frei von Beimengungen.

0.1230 g Subst.: 0.2908 g  $CO_2$ , 0.0692 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{17}O_4N$ . Ber. C 63.84, H 6.51.

Gef. » 64.48, » 6.29.

Der Körper ist schwer in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, leicht in Äther und Benzol löslich. Er ist bis jetzt nicht in Rücksicht auf die durch die Resultate der vorhergehenden Abhandlung angeregten Fragen untersucht; mit der oben gegebenen Formel soll daher eine Ansicht in Betreff der Konstitution des sauerstoffhaltigen Restes nicht geäußert werden.

## 170. Wilhelm Prandtl und Hermann Manz: Über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd.

Hrn. Wilhelm Manchot zur Antwort.

(Eingegangen am 23. April 1912.)

Aus der Mitteilung des Hrn. Wilhelm Manchot im letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> könnte geschlossen werden, daß wir<sup>2)</sup> eine bereits früher beobachtete Tatsache, nämlich die Flüchtigkeit des Vanadins mit Flußsäuredämpfen, erneut publiziert, ohne die Literatur darüber berücksichtigt zu haben. Über die Flüchtigkeit des Vanadinpentoxyds mit Flußsäure haben wir weder Versuche angestellt noch

<sup>1)</sup> B. 45, 1154 [1912]. <sup>2)</sup> B. 44, 2582 [1911].

auch die Absicht dazu gehabt. Wir haben lediglich zu dem Zweck, die Rolle des Calciumfluorids bei der aluminothermischen Darstellung von Vanadinmetall nach Prandtl und Bleyer<sup>1)</sup> aufzuklären, konstatiert, daß sich beim Erhitzen eines völlig trocknen Gemenges von Calciumfluorid und Vanadinpentoxyd flüchtige Vanadinoxylfluoride bilden, welche sich an feuchter Luft unter Abscheidung von Vanadinpentoxyd zersetzen. Diese Tatsache hat vor uns niemand bekannt gegeben.

Daß eine Lösung von Vanadinoxiden in Flußsäure beim Abdampfen einen Rückstand hinterläßt, der beim Glühen flüchtige Vanadinoxylfluoride abgibt, hat vor Manchot und Fischer<sup>2)</sup> schon A. Guyard<sup>3)</sup> beobachtet, und schon Berzelius hat festgestellt, daß beim Abrauchen von Vanadinpentoxyd mit Fluoriden und konzentrierter Schwefelsäure kein Vanadin flüchtig geht. Die Richtigkeit dieser Angaben, welche sich auch in Gmelin-Krauts Handbuch<sup>4)</sup> finden, aber Manchot und Fischer entgangen sind, konnte der eine von uns schon vor Jahren bei Gelegenheit einer nicht publizierten Untersuchung über die Trennung von Vanadinsäure und Kieselsäure bestätigen. Wir hatten aber keine Veranlassung, sie bei dieser Gelegenheit zu erwähnen.

München, am 21. April 1912.

**171. Julius Schmidlin und Antonio Garcia-Banús:  
Selbsteduktion des Triphenylmethyls durch Lichtwirkung.**

[Mitteilung a. d. Chem. Labor. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 9. April 1912.)

Das Triphenylmethyl ist sehr stark lichtempfindlich. Schon im diffusen Licht von Innenräumen konnten wir bei 2-prozentigen Lösungen in Benzol nach wenigen Stunden völlige Entfärbung beobachten. Eine Lösung von 9.49 g reinem, umkrystallisiertem Triphenylmethyl in 350 ccm Benzol, die in einem zugeschmolzenen Kolben dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wurde, begann nach 20 Tagen, farblose, blättrige Krystalle abzuschneiden. Nach 45 Tagen war die Lösung vollkommen farblos geworden. Diese totale Entfärbung läßt sich nur an optisch reinen Triphenylmethyllösungen beobachten, welche aus reinem Chlorid, in der Kälte, mittels molekularem Silber bereitet wurden. Die Verwendung unedler, etwa durch Eisen verunreinigter Metalle und ebenso Erhitzung führt zur Bildung ebenfalls gelb ge-

<sup>1)</sup> B. 43, 2602 [1910]. <sup>2)</sup> A. 357, 133 [1907]. <sup>3)</sup> Bl. [2] 25, 351 [1876].

<sup>4)</sup> 6. Aufl. [1897] II, 2, 257; 7. Aufl. III, 2, 113 und 115.