

Seitdem hat Biddle seine Ansicht geändert. Denn nunmehr schreibt er¹⁾:

»Die Geschwindigkeit der Umlagerung dieser Alkaloide steigt, wenn die Dissoziationskonstanten der angewandten Säuren sich vermindern«.

Schließlich möchte ich bei dieser Gelegenheit Hrn. Biddle noch darauf hinweisen, daß die von ihm untersuchte Veränderung²⁾ der Salzlösungen von Cinchonin und Chinin im Sonnenlicht schon von Pasteur³⁾ im Jahre 1853 beobachtet und erklärt wurde.

185. E. Wedekind und F. Paschke: Berichtigung zu unserer Arbeit über das kryoskopische Verhalten quartärer aromatischer Ammoniumsalze in Bromoform⁴⁾.

(Eingegangen am 27. April 1912.)

Unseren kryoskopischen Messungen über die Assoziationserscheinungen quartärer aromatischer Ammoniumsalze in Bromoform hatten wir die von P. Walden⁵⁾ dem einen von uns privatim mitgeteilte Gefrierkonstante $K = 151$ zugrunde gelegt. Hr. Prof. G. Bruni-Padua hatte nun die Freundlichkeit, uns darauf aufmerksam zu machen, daß die Gefrierkonstante des Bromoforms schon vor längerer Zeit von Ampola und Manuelli zu 144 bestimmt⁶⁾ wurde, und daß er diese Zahl durch neuere Messungen an sieben, in allen Medien sich normal verhaltenden Verbindungen bestätigen konnte. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß der Wert 151 durch einen konstanten Rechenfehler entstanden ist, den der betreffende Schüler Waldens seinerzeit gemacht hat⁷⁾.

Wir haben daher unsere Zahlen unter Benutzung der Konstante $K = 144$ umgerechnet; die neuen Werte sind die folgenden:

Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid,
($C_{17}H_{22}NBr$)₂. Ber. M 640. Gef. M 672.6 (704.8).

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid,
($C_{17}H_{20}NBr$)₂. Ber. M 636. Gef. M 734.5 (765.1).

Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid,
($C_{17}H_{22}NJ$)₂. Ber. M 733.6. Gef. M 750.3 (786).

¹⁾ B. 45, 527 [1912]. ²⁾ B. 45, 528 [1912]. ³⁾ C. r. 37, 114 [1853].

⁴⁾ Vergl. B. 44, 3072 [1911].

⁵⁾ Schon vor ca. 6 Jahren empfahl Hr. Prof. Walden Bromoform als kryoskopisches Lösungsmittel; vergl. Z. El. Ch. 12, 515 [1906].

⁶⁾ Vergl. G. 25, II, 91 [1895].

⁷⁾ Später hat auch Walden die Konstante 144 für kryoskopische Untersuchungen benutzt, vergl. Z. a. Ch. 68, 313 [1910].

Isobutyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid,
(C₁₃H₂₄NJ)₂. Ber. M 761.6. Gef. M 703 (754).

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammonium-*d*-camphersulfonat,
(C₂₇H₃₅O₄NS)₂. Ber. M 942. Gef. M 919.3 (964).

Die früheren — mit der Gefrierkonstante $K = 151$ berechneten — Werte sind in Klammern beigelegt; wie man sieht, stimmen jetzt die Molekulargewichte der drei ersten Salze besser mit den für Doppelmole berechneten Zahlen überein als früher, während die beiden letzten Salze etwas größere Abweichungen zeigen.

Die kryoskopische Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromides und die daraus abgeleiteten Schlußfolgerungen werden natürlich durch diese Berichtigung nicht berührt, da nur mit den beobachteten Depressionen operiert wurde.

Straßburg, im April 1912.

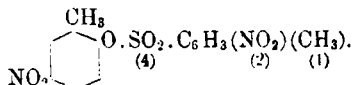
186. Frédéric Reverdin: Über Nitrirung des Toluol-*p*-sulfosäure-*o*-tolyl-esters; Berichtigung.

(Eingegangen am 1. April 1912.)

Früher habe ich, in Gemeinschaft mit Crépieux¹⁾, als Toluol-*p*-sulfosäure-3.5-dinitro-*o*-tolylester, Schmp. 108—109°, das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure vom spezif. Gew. 1.52 auf den entsprechenden Ester beschrieben.

F. Ullmann und Shirang M. Sané²⁾ haben neuerdings eine Verbindung von derselben Zusammensetzung durch Esterifizierung des Dinitro-3.5-*o*-kresols dargestellt, welche höher schmilzt (164°) und von der unserigen verschieden ist.

Diese letzte Beobachtung ist richtig, denn aus neueren Experimenten geht hervor, daß die früher beschriebene Verbindung als *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure-5-mononitro-*o*-tolylester:



zu betrachten ist. Sie gibt bei der Verseifung mit 4-prozentiger, alkoholischer Kalilauge *o*-Mononitro-toluol-*p*-sulfosäure und Mononitro-5-*o*-kresol. Es bilden sich als Nebenprodukte bei dieser Nitrierung auch andere Nitroderivate: bei ihrer Verseifung erkennt man unter anderen die Anwesenheit des Mononitro-6-*o*-kresols durch seinen süßen Geschmack.

¹⁾ B. 35, 1444 [1902].

²⁾ B. 44, 3736 [1911].