

Zirkonhydroxyd verschluckt; beim Erwärmen tritt die bekannte Jod-Hydrolyse ein, ohne daß die Bindung der Stärke an das Zirkonhydroxyd aufgehoben wird<sup>1)</sup>.

Von Versuchen mit organischen Farbstoffen sei nur das entgegengesetzte Verhalten von Kongorot und Safranin erwähnt: ersteres wird als typisch kolloider Farbstoff sehr schnell und kräftig von dem Zirkonoxydhydrat aufgenommen, während Safranin — als echtes Salz — nicht adsorbiert wird. Die blaue Kongosäure bildet bei Zimmer-temperatur mit der Zirkonoxyd-Paste — unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit — eine blaue Adsorptionsverbindung, die beim Erwärmen in das rote Salz der Säure übergeht. Hier ist also der oben angedeutete Fall realisiert, daß der Salzbildung eine Adsorption vorangeht<sup>2)</sup>.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen — auch mit andren Oxyhydraten — fortgesetzt.

Den HHrn. A. Berkow und E. Freund sei für ihre Hilfe bei einigen Versuchen auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Straßburg, Chem. Inst. der Universität, Anorg. Abt., Mai 1914.

### 301. H. Rupe und K. Löffl: Die elektrolytische Reduktion des Carvoxims.

(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

Bei Gelegenheit einer in den Jahren 1911—1912 ausgeführten Arbeit über die elektrolytische Reduktion einiger cyclischer Oxime, Isonitrosoverbindungen und Nitrosochloride untersuchten wir auch die Reduktion des Carvoxims.

<sup>1)</sup> Kolloidale Zinnsäure zeigt dasselbe Verhalten.

<sup>2)</sup> Wie wir erst nach Abschluß dieser Arbeit bemerkten, hat bereits W. M. Bayliss (vergl. C. 1911, II 1095) ähnliche Beobachtungen mit Aluminium-, Thorium- und Zirkonhydroxyd gemacht. Nach unseren Versuchen zeigt auch Zinnsäure-Gel dieselbe Erscheinung. Zu diesen Erscheinungen gehört auch ein von Hrn. Prof. Thiele privatim uns mitgeteilter Vorlesungsversuch zur Theorie des Färbens, den er schon vor 18 Jahren seinen Hörern gezeigt hat: Freies *p*-Nitrobenzalamino-guanidin gibt gelbe Lösungen, während seine Salze farblos sind. Die gelbe Lösung der Base färbt nun Wolle in der Kälte gelb an, d. h. durch Adsorption. Beim Kochen der Wolle tritt Entfärbung ein, die durch Salzbildung bedingt ist, denn Ammoniak ruft die ursprüngliche Gelbfärbung wieder hervor.

In einer unlängst erschienenen Abhandlung beschreibt O. Wallach<sup>1)</sup> die Reduktion des Carvons und Carvoxims mit Wasserstoff und Palladium. Während Vavon<sup>2)</sup> nach Willstätters Methode Carvon mit Platin und Wasserstoff zum Carvotanacetone reduziert hatte, war es schon vorher Wallach<sup>3)</sup> gelungen, dasselbe Keton nach dem Verfahren von Paal bis zum Tetrahydro-carvon zu reduzieren. Gemeinsam mit Abright und Klein fand nun Wallach, daß Carvoxim je nach den Reduktionsbedingungen Carvotanacetone-oxim oder Tetrahydrocarvoxim neben Carvylamin und Tetrahydro-carvon liefert. Dihydro-carvoxim gab bei der Reduktion glatt Tetrahydro-carvoxim. Die Autoren hatten den Eindruck, »als wenn die im Carvon konjugiert zum Carbonyl befindliche Äthylenbindung weniger leicht reduziert wird, als die gleichzeitig vorhandene extracyclisch stehende, während das Umgekehrte eintritt, wenn die betreffenden Bindungen isoliert vorhanden sind, wie im Carvotanacetone und im Dihydro-carvon.«

Bei der von uns ausgeführten elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung erhielten wir in verhältnismäßig guter Ausbeute reines Dihydro-carvon (neben unverändertem Carvoxim). Unsere erste Ansicht über den Mechanismus dieser Reaktion war die, daß zunächst Carvon entstünde, und dieses dann weiter reduziert würde. Indessen lieferte Carvon, in methylalkoholischer Kalilauge elektrolytisch reduziert, die schon früher von Wallach<sup>4)</sup> auf anderem Wege erhaltenen Dicarvelone und zwar ein  $\alpha$ -Dicarvelon vom Schmp. 148° und das  $i$ - $\alpha$ -Dicarvelon vom Schmp. 120—121° (Schmp. der Oxime: 223° und 287°)<sup>5)</sup>. Somit muß zuerst Carvoxim zum Dihydro-carvoxim reduziert und dieses dann erst verseift werden. Diese Methode der Dihydro-carvon-Darstellung würde sich als praktisch empfehlen, wenn ihr nicht der immerhin hohe Preis des Hydroxylamins entgegenstände.

Ein durchlochstes Blech aus Walzblei von 64 qcm Oberfläche bildete, spiralig aufgewunden, die Kathode, sie befand sich in einer Zelle aus porösem Tone, die Anode, aus demselben Materiale, von 138 qcm Oberfläche, befand sich außerhalb der Zelle in einem großen Becherglase. Als Anodenflüssigkeit dienten 380 ccm Natronlauge von 4%, die Kathodenflüssigkeit enthielt 20 g Carvoxim, gelöst in 32 ccm Natronlauge von 25% und 100 ccm Alkohol, mit Wasser versetzt bis

<sup>1)</sup> Wallach, A. 403, 73 [1914].

<sup>2)</sup> Vavon, C. r. 153, 68 [1911]; Ch. Z. 1911, II, 551.

<sup>3)</sup> Wallach, A. 381, 64 [1911].      <sup>4)</sup> Wallach, A. 305, 223 [1899].

<sup>5)</sup> Da während der Ausführung dieser Versuche die Arbeit von Law (Soc. 101, 1061 [1912]), über die elektrolytische Reduktion des Carvons erschien, so haben wir unsere Versuche hier abgebrochen.

zum Volumen von 220 ccm. Der ganze Apparat stand in einem Kältegemisch von Eis und Kochsalz.

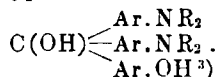
Man arbeitete mit einem Strome von 3 Amp., indem die doppelte der berechneten Strommenge eingeleitet wurde, die Temperatur konnte bei dieser Anordnung auf 15° gehalten werden, gegen Ende der Reaktion machte sich schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar. Die Lösung aus dem Kathodenraume wurde alkalisch ausgeäthert, der Äther über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der Destillation (nach Verarbeitung von 40 g Carvoxim) gingen 14 g sogleich bei 105—106° unter 14 mm Druck als ein farbloses, angenehm nach Dihydro-carvon riechendes Öl über, zurück blieb etwas Harz. Eine konzentrierte alkoholische Lösung der Substanz lieferte mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat sofort ein sehr schön krystallisierendes Semicarbazon, es zeigte nach einmaligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 189—191°; es ist dies der zuerst von Baeyer<sup>1)</sup>, später von Wallach<sup>2)</sup> gefundene Schmelzpunkt des Dihydro-carvon-Semicarbazons, ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Der vom Dihydro-carvon befreite alkalische Teil der Kathodenflüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert, das Extrakt wurde der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen, unter 12 mm Druck destillierten bei 135—136° 5.2 g reines Carvoxim, zurück blieben 4 g Harz. Ein anderes Reduktionsprodukt als Dihydro-carvon ließ sich nicht auffinden.

### 302. Max Wenzig: Über Dimethylamino-dioxy-benzophenon.

(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

Tetraalkylierte Diamino-benzophenone geben mit Phenolen Kondensationsprodukte vom Typus:



Als Kondensationsmittel diente Chlorzink, während für die technisch wertvollen, beizenfärbenden Farbstoffe, die aus alkylierten Diamino-benzophenonen und Dioxy-naphthalinen oder Pyrogallol erhalten werden, Phosphoroxchlorid verwendet wurde<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Baeyer, B. 27, 1923 [1894].      <sup>2)</sup> Wallach, B. 28, 1960 [1895].

<sup>3)</sup> Winter, Patente der organ. Chemie II, 109; D. R.-P. 31321.

<sup>4)</sup> Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation III, 147 ff.; D. R.-P. 59868.