

Einfluß von Thoriumdioxyd  
auf die Kondensation von Benzylalkohol und Ammoniak.

Ersetzt man das Aluminiumoxyd in den vorherbeschriebenen Versuchen durch Thoriumdioxyd, das aus dem Oxalat durch mehrstündiges Erhitzen auf 400° hergestellt wurde, so beobachtet man lebhaftere Wasser-Abspaltung, die noch intensiver war als bei den  $Al_2O_3$ -Versuchen. Dabei wurden jedoch nur 8% Amin-Basen erhalten, das Hauptprodukt der Reaktion war Benzyläther, der bei der Destillation bei 296° überging.

0.2106 g Subst.: 0.6570 g  $CO_2$ , 0.1351 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}O$  (198.18). Ber. C 84.12, H 7.12. Gef. C 84.11, H 7.18.

Also auch hier tritt ausgesprochene Kondensationswirkung auf. Titan-dioxyd wirkte analog, nur wesentlich schwächer.

Kondensation von Benzylalkohol mit Anilin.

Die Kondensation verlief bei Gegenwart von Aluminiumoxyd wie erwartet. Unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel wurden 81% der berechneten Menge an *N*-Benzyl-anilin gewonnen.

**377. Alfred Stock:**

**Fettfreies Quecksilberventil mit porösen Glasplatten.**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 6. August 1925.)

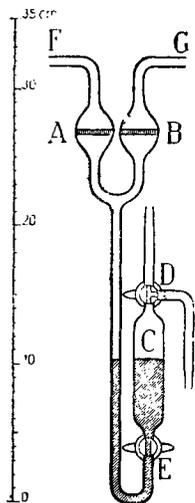
Wir beschrieben früher ein zum Ersatz gewöhnlicher Hähne bestimmtes Quecksilberventil<sup>1)</sup>, bei welchem zwei eingeschliffene, durch Quecksilber zu hebende oder zu senkende Glasschwimmer den gasdichten Abschluß besorgen. Diese „Schwimmerventile“ leisten uns bei der Untersuchung flüchtiger Stoffe nach dem Vakuum-Verfahren<sup>2)</sup> seit Jahren die besten Dienste. Sie haben nur den einen Nachteil, daß es Schwierigkeiten macht, sie zu öffnen, wenn große Gasdruck-Unterschiede auf beiden Seiten des Ventils bestehen. Hat man z. B. auf einer Seite Vakuum, auf der anderen Atmosphärendruck, so fällt bei dem Versuche, das Ventil zu öffnen, der Schwimmer auf der Vakuumseite nicht herab, sondern bleibt infolge des auf ihm wirkenden Gasdruckes im Schliff hängen. Man muß dann, um das Ventil schnell zu öffnen, auch auf dieser Seite den Druck in der Apparatur erhöhen, oder man muß warten, bis sich der Druck auf beiden Seiten des Ventils durch den engen Raum zwischen Schliff und Schwimmer hindurch so weit ausgeglichen hat, daß der Schwimmer herabfällt. Dies dauert um so länger, je besser der Schwimmer eingeschliffen ist, und hält die Arbeit manchmal für viele Stunden auf.

Seit kurzem stellt das Jenaer Glaswerk Schott und Gen. poröse Glasplatten her, die sich mit Glas verschmelzen lassen, ein technischer Fortschritt, der im chemischen und physikalischen Laboratorium, nicht allein für Filtrierzwecke, mannigfache Anwendung finden kann. So erlaubt er auch die Konstruktion eines Quecksilberventiles, das sich unabhängig vom Druckunterschiede sofort öffnen läßt.

<sup>1)</sup> Stock und Prieß, B. 47, 3112 [1914]; verbesserte Form: Stock, Z. El. Ch. 23, 33 [1917].

<sup>2)</sup> vergl. B. 54 (A), 142 [1921].

A und B (siehe die Abbildung) sind zwei in kuglige Gefäßchen eingeschmolzene poröse Glasplatten. Ihre Porosität ist derartig, daß Gase möglichst leicht hindurchgehen, daß aber Quecksilber bei einer Atmosphäre Überdruck mit Sicherheit zurückgehalten wird. Der untere Teil des Apparates dient dazu, den Raum unter A und B mit Quecksilber zu füllen oder ihn zu entleeren; er gleicht dem entsprechenden Teil unseres Schwimmerventils. Rohr C enthält den nötigen Quecksilbervorrat. Dreiweghahn D gestattet, C nach Belieben mit der Atmosphäre oder mit einer Vakuumleitung (es genügt ein Druck von 10 cm) in Verbindung zu setzen. Hat man in der Apparatur auf beiden Ventilseiten, bei F und G, Vakuum oder hinreichend verminderten Druck, genügt es, C mit der Atmosphäre zu verbinden<sup>3)</sup>, um das Quecksilber durch Öffnen des einfachen Hahnes E steigen zu lassen, bis es die porösen Platten A und B erreicht hat<sup>4)</sup>. Schließt man nun E, so sind F und G voneinander abgesperrt<sup>5)</sup>. Zum Öffnen des Ventils senkt man das Quecksilber wieder, nachdem man C mit dem Vakuum verbunden hat. Das Öffnen ist hier natürlich auch dann ohne weiteres möglich, wenn die Drucke bei F und G sehr verschieden sind.



Die Ventile (A und B samt dem verbindenden T-Rohr und den Ansatzrohren F und G) sind vom Glaswerk Schott und Gen. in Jena zu beziehen. Sie lassen sich an gewöhnliches Laboratoriumsglas anblasen. Die Stellen, wo die Glasfilter mit dem übrigen Glaskörper verschmolzen sind, vertragen keine erhebliche Erhitzung. Beim Trocknen der Ventile ist Erwärmen dieser Stellen deshalb zu vermeiden; Feuchtigkeit muß aus dem Glasfilter durch Evakuieren oder durch Durchsaugen trockner Luft entfernt werden. Übrigens gibt die poröse Glasmasse auch die letzten Reste Gas oder Wasser im Vakuum leicht ab.

Die Gasdurchlässigkeit der porösen Glasplatten und der Ventile ist vorläufig noch etwas wechselnd. Man darf wohl hoffen, daß es der Fabrikation gelingen wird, in dieser Hinsicht noch mehr Gleichmäßigkeit zu erzielen. Die folgenden Zahlen geben ein Bild von der Durchlässigkeit: Sehr gute Ventile ließen, wenn die eine Seite mit einem Vakuum von wenigen Millimetern, die andere mit der Atmosphäre in Verbindung stand, minütlich 500 ccm Luft hindurch; bei anderen betrug die Luftmenge nur  $\frac{1}{5}$  dieses Betrages. Die Gasdurchlässigkeit ist also, obwohl das Gas die beiden porösen Platten zu durchstreichen hat, sehr beträchtlich. Nötigenfalls läßt sie sich natürlich durch Vergrößerung der Glasfilter noch erhöhen.

Zum Heben und Senken des absperrenden Quecksilbers können auch andere Vorrichtungen als die hier beschriebene, von uns bevorzugte verwendet werden.

Die porösen Glasventile bieten gegenüber gefetteten Hähnen dieselben Vorteile, durch die sich die Schwimmerventile auszeichnen und zu einem so

<sup>3)</sup> durch ein Chlorcalcium-Rohr hindurch, wenn es sich um Untersuchungen handelt, bei denen Feuchtigkeit peinlich ausgeschlossen bleiben soll.

<sup>4)</sup> Herrscht in der Apparatur höherer Druck, so bedarf es hierfür eines entsprechenden Überdruckes in C.

<sup>5)</sup> Steigt die Temperatur im Arbeitsraum stark, so kann es geschehen, daß der von der thermischen Ausdehnung des zwischen A, B und C eingeschlossenen Quecksilbers hervorgerufene große Druck etwas Quecksilber durch A und B hindurchpreßt. Es empfiehlt sich, dem vorzubeugen, indem man das Quecksilber nicht ganz bis an A und B heransteigen läßt.

schätzenswerten Hilfsmittel bei chemischen oder physikalischen Arbeiten mit Hochvakuum geworden sind: zuverlässig dauernd dichter Schluß; kein Festbacken und Undichtwerden auch bei sehr langem Stehen; völliger Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit, Fett. Dem besonderen Vorteile, daß sie sich auch bei starkem einseitigem Überdrucke augenblicklich öffnen lassen, steht, im Vergleich mit den Schwimmerventilen, als Nachteil der Umstand gegenüber, daß sie in einer bestimmten Zeit nur eine enger begrenzte Gasmenge hindurchlassen. In jedem Falle ist also zu prüfen, welche Ventilart den Vorzug verdient<sup>6)</sup>. Jener Vorteil fällt aber so sehr ins Gewicht, daß die neuen Ventile eine erhebliche Erleichterung für das Arbeiten mit dem Vakuum bedeuten.

### 378. **K. v. Auwers und B. Ottens: Über einige Derivate des Phenylpropionaldehyds und des $\alpha$ -Brom-zimtaldehyds.**

(Eingegangen am 13. August 1925.)

Untersuchungen über Bildung und Isomerieverhältnisse von Pyrazolen gaben Anlaß, einige Versuche mit den Semicarbazonen, Phenyl-hydrazonen und Oximen der in der Überschrift genannten Aldehyde anzustellen. Es handelte sich im wesentlichen darum, zu prüfen, ob und unter welchen Bedingungen sich diese Substanzen in heterocyclische Verbindungen überführen ließen; auch wurde dabei die Frage nach der Konfiguration von Aldoximen gestreift.

Aus Phenyl-propionaldehyd und essigsaurem Semicarbazid erhielt Drießen<sup>1)</sup> einen Körper vom Schmp. 130°, den er als ein Semicarbazon ansah, jedoch anscheinend nicht weiter untersuchte. Ein ähnliches, bei 137–138° schmelzendes Produkt gewannen Moureu und Delange<sup>2)</sup> aus dem Aldehyd und freiem Semicarbazid, faßten den Körper aber als das 5-Phenyl-pyrazol-1-carbonamid (I) auf, weil er beim Erhitzen mit Salzsäure weder Semicarbazid noch Hydrazin lieferte.

Nach unseren Beobachtungen entstehen bei der Einwirkung von essigsaurem Semicarbazid auf den Aldehyd in der Kälte regelmäßig zwei Verbindungen nebeneinander, die sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Benzol trennen lassen. Die schwerer lösliche Substanz schmilzt bei 193–194°, die leichter lösliche bei 132–134°. Die Rohprodukte pflegen etwa 25% vom ersten und 60% vom zweiten Produkt zu enthalten; der Rest besteht aus einer Schmiere. Die Körper sind isomer; der höher schmelzende wird durch Säuren in den anderen umgewandelt. Da Säuren nicht selten Ringschluß bewirken, vermutete man zunächst, daß der labile Körper das Semicarbazon des Aldehyds sei, der stabile aber das oben erwähnte Pyrazol-carbonamid. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß beide Substanzen Semicarbazone sind; denn sie ließen sich beide zum Phenyl-propionaldehyd verseifen, der am Geruch und durch Überführung in sein *p*-Nitrophenyl-hydrazon (Schmp. 133–135°) erkannt wurde. Außerdem lieferten beide Substanzen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in reichlicher Menge Benzoe-

<sup>6)</sup> Bei manchen Versuchen benutzen wir mit Vorteil beide Ventile nebeneinandergeschaltet. Das Glasfilter-Ventil dient zunächst zum Druckausgleich auf beiden Seiten. Sobald dieser hergestellt ist, wird das Schwimmerventil geöffnet.

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissertat., Kiel 1898, S. 25.

<sup>2)</sup> Bl. [3] 81, 1338 [1904].