

verhält sich übrigens so. Als 4 g (von den 7 g) mit $n/_{10}$ -methyl-glykolischer Salzsäure 4 Stdn. auf dem Sandbade gekocht wurden, trat völlige Lösung ein; die dunkle Flüssigkeit war leicht filtrierbar und gab mit Wasser reichliche, helle Fällung.

Die Filtrate wurden jedes für sich mit Wasser versetzt und durch vorsichtiges Abdestillieren tunlichst von Methanol befreit. Der hellbraune Rückstand und die wäßrige Lösung wurden durch Filtration getrennt; der Rückstand zeigt die Eigenschaften des Ausgangsmaterials, die jedoch auch denen von Friedrichs löslichem Lignin sehr ähneln; in den Filtraten läßt sich mit Hilfe der Reaktion von Schotten-Baumann Methyl-glykol als charakteristisch riechendes, hoch siedendes Benzoat nachweisen.

4. Sonstige Versuche.

Fichtenholz und methyliertes Fichtenholz lassen sich unter den Bedingungen der Versuche 18 oder 20 befriedigend von Lignin befreien; die Kochflüssigkeiten stoßen stark. Acetyliertes Fichtenholz läßt sich unter gleichen Umständen nicht aufschließen; man ist in diesem Falle an die Vorschrift von Versuch 7 gebunden.

Das Methyl-glykol-Derivat des Lignins gestattet die Anwendung verschiedener Gruppen-Bestimmungen, sowie oxydativen und hydrolytischen, vielleicht auch reduzierenden Angriff in verschiedenen organischen Medien. Als solche kommen u. a. verschiedene Glykol-Derivate in Frage. Die Untersuchung dauert an.

341. A. E. Brodsky und M. I. Alferow: Über die Löslichkeit des Benzochinhydrons in wäßrigem Alkohol.

(Eingegangen am 5. Juli 1929.)

Die Löslichkeit des Benzochinhydrons wurde in Wasser und in wäßrigem Äthylalkohol bestimmt. Das Chinhydron war in bekannter Weise nach Biilmann und Lund¹⁾ durch Oxydation von Hydrochinon mit Eisenalaun und mehrmaliges Waschen des Niederschlages mit kaltem Wasser dargestellt. Die Lösungen wurden durch 1–2-tägiges Schütteln in einer Schüttelmaschine bereitet. Durch spezielle Proben konnte man sich überzeugen, daß unter diesen Bedingungen das Gleichgewicht sicher erreicht war und keine merkliche Zersetzung stattgefunden hatte. Das Gleichgewicht wurde sowohl von oben her (aus übersättigten Lösungen), als auch von unten her (aus reinem Lösungsmittel) erreicht. Von jeder Probe wurden nach der Sättigung einige ccm abpipettiert und jodometrisch in schwach saurer Lösung titriert²⁾.

Alle Angaben der folgenden Tabelle sind Mittelwerte aus mehreren unter sich gut übereinstimmenden Einzelmessungen und beziehen sich auf 20.0°.

¹⁾ E. Biilmann u. H. Lund, Ann. Chim. Phys. [9] **16**, 321 [1921].

²⁾ Nach Kolthoff, Die Maßanalyse, Bd. 2. — Die Genauigkeit der Methode wurde durch spezielle Versuche geprüft.

Löslichkeit von Benzochinhydron bei 20.0°.

Lösungsmittel	Löslichkeit in Mol/Liter		Mittel
	von oben her	von unten her	
Wasser	0.01546	0.01607	0.0158
Äthylalkohol 25.55 Gew.-%.	0.03196	0.03395	0.0330
„ 49.81 „ .	0.06856	0.06826	0.0684
„ 71.31 „ .	0.1153	0.1163	0.1158

Diese Zahlen stimmen gut mit den von dem einen von uns gemeinsam mit Fr. F. I. Trachtenberg³⁾ durch elektrometrische Messungen bestimmten Löslichkeiten. Für Wasser insbesondere ergab sich zwischen 14–20° die Formel: $L = 0.0048 + 0.000557 t$, aus welcher sich für 20.0° $L = 0.0159$ Mol/Lit. ergibt, bei 18.0° entsprechend 0.0148. Luther und Leubner⁴⁾ fanden bei Zimmer-Temperatur 0.0178. Sörensen, Sörensen und Linderström-Lang⁵⁾ in 0.01-proz. HCl bei 18.0° 0.0127, und bei Biilmann⁶⁾ ist zwischen 18–25° ca. 0.018 Mol/Lit. angegeben.

Dnepropetrowsk (Ekaterinoslaw), USSR., Berginstitut, Laborat. für physikal. Chemie, 10. Juni 1929.

342. Neach Schapiro: Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf aromatische Ketone.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Universität Kowno (Kaunas).]

(Eingegangen am 4. Juni 1929.)

Bei der Einwirkung von Hydrazin in Form seines Hydrates auf aromatische Aldehyde und Ketone stellte Curtius¹⁾ das verschiedenliche Verhalten dieser beiden Gruppen fest: während die Reaktion bei den Aldehyden über die unbeständigen Hydrazone zu den beständigen Aldazinen der allgemeinen Formel $R.HC:N.N:CH.R$ führt, reagieren unter gleichen Bedingungen die aromatischen Ketone viel schwieriger und liefern nur Hydrazone von der allgemeinen Formel $R_2C:N.NH_2$ (Curtius schreibt einigen dieser Hydrazone die Formel $R_2C < \begin{smallmatrix} NH \\ | \\ NH \end{smallmatrix}$ zu²⁾). So ergaben Benzophenon³⁾, Benzil⁴⁾, Benzoin⁵⁾, *p*-Tolil⁶⁾, Isatin⁷⁾, Fluorenon⁸⁾, Michlers Keton⁹⁾, Tetralil¹⁰⁾ mehr oder weniger leicht Hydrazone.

Die Ketazine von der allgemeinen Formel $R_2C:N.N:CR_2$ zu gewinnen, gelang erst aus den fertigen Hydrazonen, durch Oxydation mit Jod

³⁾ A. E. Brodsky u. F. I. Trachtenberg (im Druck).

⁴⁾ R. Luther u. A. Leubner, Journ. prakt. Chem. [2] **85**, 314 [1912].

⁵⁾ S. P. L. Sörensen, M. Sörensen u. K. Linderström-Lang, Compt. rend. Carlsberg **14**, No. 14 [1921].

⁶⁾ E. Biilmann, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 213 [1927].

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 161.

²⁾ l. c. **44**, 169.

³⁾ Curtius, l. c. **44**, 192.

⁴⁾ l. c., **44**, 176.

⁵⁾ l. c., **52**, 124

⁶⁾ l. c., **83**, 222.

⁷⁾ B. **22**, 2162 [1889]; Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 188.

⁸⁾ Wieland, A. **381**, 231; Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 128.

⁹⁾ Wieland, l. c.; Curtius, l. c., **86**, 119.

¹⁰⁾ Schapiro, Inaug.-Dissertat., Berlin 1924.