

575. James Walker: Notiz über die Analyse organischer Kupferverbindungen.

Die Kupferbestimmung bei den Kupfersalzen der β -Diketone und ähnlicher die Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ enthaltenden säureartigen Verbindungen ist bekanntlich mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Die Schwierigkeit rührt hauptsächlich daher, dass diese Kupferverbindungen etwas flüchtig sind und somit nicht für sich allein (selbst im Sauerstoffstrom) geglüht werden können, ohne Verlust an Kupfer zu erleiden. Andererseits lassen sie sich grösstentheils mit Salpetersäure an der Luft nicht oxydiren, weil hierbei Explosionen leicht stattfinden, welche nur in umständlicher Weise zu vermeiden sind¹⁾. Auch führt die Oxydation durch dasselbe Mittel in zugeschmolzenen Röhren häufig zu sehr unbefriedigenden Resultaten. Daher dürfte die Mittheilung einer allgemein anwendbaren Methode für solche Verbindungen nicht ohne Nutzen bleiben.

Die Methode besteht nämlich darin, dass man die Zersetzung gerade wie in der anorganischen Chemie durch Schwefelwasserstoff bewerkstelligt. Am leichtesten und bequemsten verfährt man so, dass eine abgewogene Menge der Kupferverbindung in einen Rose'schen Tiegel hineingebracht und der Wirkung eines Schwefelwasserstoffstromes ausgesetzt wird. Die Zersetzung findet schon in der Kälte statt und darf nach Verlauf von 15—20 Minuten als vollendet betrachtet werden. Man erwärmt dann gelinde unter fortdauerndem Durchleiten des Schwefelwasserstoffstroms, um das frei gewordene Keton (resp. dessen etwaige Zersetzungsproducte) zu verflüchtigen. Nachdem dies stattgefunden, bleibt in dem Tiegel nur Kupfersulfid zurück. Um diese Verbindung in eine wägbare Gestalt überzuführen, leitet man Wasserstoff aus einem auch mit dem Tiegel mittelst eines T-Rohres in Verbindung stehenden Entwicklungsapparat hindurch, unterbricht erst dann den Schwefelwasserstoffstrom und glüht bis zu constantem Gewicht. Wenn man eine halbe Stunde lang geglüht hat, so darf man annehmen, dass die Reduction zu Kupfersulfür bei nicht zu grossen Substanzmengen vervollständigt ist. Natürlich lässt man im Wasserstoffstrom erkalten. Ein Versuch dauert in der Regel andert-halb Stunden.

Folgende Zahlen mögen als experimentelle Belege dienen:

a) Kupfersalz des Acetonoxaläthylesters, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Cu}$.

I. 0.4555 g Substanz gaben 0.0967 g Cu_2S .

II. 0.2790 g Substanz gaben 0.0591 g Cu_2S .

¹⁾ Vergl. E. F. Ehrhardt, Zur Kenntniss der β -Diketone, S. 20. Inaug.-Diss. München 1889.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Cu	16.80	16.95	16.91 pCt.

b) Kupfersalz des Benzoylacetons, $C_{20}H_{18}O_4Cu$.

I. 0.2205 g Substanz gaben 0.0457 g Cu_2S .
 II. 0.2044 g Substanz gaben 0.0424 g Cu_2S .

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Cu	16.45	16.55	16.56 pCt.

c) Kupfersalz des Acetylacetons, $C_{10}H_{14}O_4Cu$.

Zum Vergleich theile ich hier die Zahlen mit, welche ich für die nach dem Claisen-Ehrhardt'schen Verfahren¹⁾ bereitete Substanz erhalten habe, 1. ohne Umkrystallisation, 2. nach einmaliger, 3. nach zweimaliger Umkrystallisation aus Benzol.

1.	{	I. 0.3829 g Substanz gaben 0.1073 g Cu_2S .
		II. 0.3250 g Substanz gaben 0.0913 g Cu_2S .
2.	{	III. 0.1640 g Substanz gaben 0.0486 g Cu_2S .
		IV. 0.2132 g Substanz gaben 0.0634 g Cu_2S .
3.	{	V. 0.2014 g Substanz gaben 0.0611 g Cu_2S .
		VI. 0.2103 g Substanz gaben 0.0640 g Cu_2S .

		Gefunden				Berechnet		
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Cu	22.38	22.43	23.66	23.74	24.22	24.30		24.25 pCt.

Die von mir analysirten Präparate verdanke ich der Güte meines Freundes Hrn. Dr. A. Smith.

Edinburg. Universitätslaboratorium.

576. B. Rayman und O. Pohl: Ueber Rhamnodiazin.

(Eingegangen am 12. December.)

In diesen Berichten XXII, 304 haben wir eine Verbindung beschrieben, $C_{18}H_{32}O_8N_2$, welche durch die Einwirkung von Ammoniak (2 Moleküle) auf eine methylalkoholische Lösung von Acetessigäther (2 Moleküle) und Rhamnose (1 Molekül) bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, und die vorläufig Rhamnodiazin benannt wurde. Diese Verbindung entsteht immer, welches auch die Verhältnisse der reagierenden Körper sein mögen, unter den angegebenen Verhältnissen erhält man sie sofort rein.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1009.