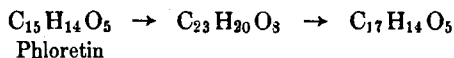


Der so erhaltene Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Essigäther, unlöslich in Petroleumäther. In den Alkalien und deren kohlen-sauren Verbindungen erfolgt Lösung. In wässrig-alkoholischer Lösung erhält man mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von essig-saurem Natron wird, wie wir schon oben erwähnten, die bei 173° schmelzende Acetylverbindung gebildet.

Nach diesen Versuchen erscheint es somit wahrscheinlich, dass die aus dem Phloretin erhaltenen Verbindungen:



eine analoge Constitution besitzen wie die von dem Cotoïn abstammenden Condensationsproducte.

Bologna, 15. Juni 1894.

315. Martin Krüger: Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten, Nitro- und Nitroso-Verbindungen auf nassem Wege.

(II. Mittheilung.)

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]
(Eirgegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Bei stickstoffhaltigen Körpern, in deren Molekül die Stickstoffatome mit Sauerstoff verbunden sind, giebt bekanntlich weder die ursprüngliche Kjeldahl'sche Methode noch die Wilfarth'sche Modification brauchbare Resultate. Auch wenn man dem Säuregemisch Benzoë-säure hinzufügt, wie es v. Asbóth¹⁾ vorschreibt, erhält man bei Nitraten nur annähernde Werthe.

Jodlbauer²⁾ wendet statt Benzoë-säure die leicht nitrirbare Phenolschwefelsäure an und führt gleichzeitig mit Hilfe eines Reductionsmittels die zuerst entstandenen Nitrokörper in Amidverbindungen über. Er behandelt daher die Nitrate mit einem Gemische von Schwefelsäure und Phenolschwefelsäure, dem er gleichzeitig 2—3 g Zinkstaub und einige Tropfen einer verdünnten Platinchloridlösung hinzufügt. Die Methode giebt sehr gute Resultate, jedoch muss als ein Uebelstand derselben angesehen werden, dass die Salpetersäure zunächst als Nitrogruppe an einen aromatischen, schwer zerstörbaren Complex gebunden wird, um sie reduciren zu können.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 25, 575.

²⁾ Chem. Centralblatt 17, 433.

Nitro- und Nitrosokörper reducirt Da fert¹⁾ in englischer Schwefelsäure oder in einem Gemenge von Alkohol und englischer Schwefelsäure durch Zinkstaub und zerstört die so gebildeten Amidokörper mit dem Kreuzler'schen Säuregemisch (bestehend aus 1 Liter conc. Schwefelsäure, 200 g Phosphorsäureanhydrid) unter Zusatz von wenig Quecksilber.

Als Reductionsmittel wurde bei den folgenden Analysen eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorür, welche im Liter 150 g Zinn enthält, angewendet, ferner metallisches, am besten durch Zink aus Zinnchlorürlösungen gefälltes Zinn. Die auf diese Weise aus Nitro- und Nitroso-Verbindungen erhaltenen Amidokörper wurden dann nach dem früher beschriebenen Verfahren²⁾ mit Kaliumbichromat in conc. Schwefelsäure oxydirt.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung in Nitro-, Nitroso-Verbindungen und in Nitraten gestaltet sich demnach folgendermaassen:

0.2—0.3 g³⁾ der zu analysirenden Substanz werden in einem Rundkolben mit etwa 20 ccm Wasser oder bei in Wasser schwer löslichen Körpern mit 20 ccm Alkohol, darauf mit 10 ccm Zinnchlorürlösung und 1.5 g Zinnschwamm versetzt. Alsdann erwärmt man über kleiner Flamme bis zur vollständigen Entfärbung des Gemisches und bis zur Lösung des Zinns. Ist diese erfolgt, so fügt man vorsichtig nach dem Erkalten der Flüssigkeit und, wenn Alkohol angewendet war, nach dem Verjagen desselben 20 ccm conc. Schwefelsäure hinzu, dampft ein bis zur Entwicklung reichlicher Schwefelsäuredämpfe und oxydirt nach dem Erkalten der Lösung den erhaltenen Amidokörper mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumbichromat, wie es in der früheren Mittheilung angegeben ist.

Bei mit Wasserdämpfen auch aus sauren Lösungen flüchtigen Nitrokörpern erwärmt man die alkoholische, mit Zinnchlorürlösung und Zinn versetzte Lösung derselben zunächst auf dem Wasserbade und verjagt erst nach vollständiger Reduction den Alkohol über freiem Feuer. Noch zweckmässiger und sicherer erhitzt man flüchtige Verbindungen mit der Zinnchlorürlösung allein im geschlossenen Rohr, welches in ein mit siedendem Wasser gefülltes Gefäss gestellt wird.

Die Stickstoffbestimmung in Nitraten gestaltet sich in sofern bedeutend einfacher, als hier die Oxydation mit Kaliumbichromat natürlich wegfällt. Sobald das metallische Zinn in der schwach siedenden salzsauren Zinnchlorürlösung sich gelöst hat, ist die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak vollendet und letzteres kann sofort aus der verdünnten und mit Alkali im Ueberschuss versetzten Lösung destillirt werden.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, 224. ²⁾ Diese Berichte 27, 609.

³⁾ In der früheren Mittheilung ist irrthümlich 0.2—0.8 g angegeben.

Name der Substanz	Menge g	Gefunden Proc.	Berechnet Proc.
Nitrobenzol . . .	0.3127	11.47	11.38
Nitrophenol	0.2288	10.20	10.07
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd .	0.2435	9.13	9.27
»	0.3158	9.17	»
Nitranilin	0.2399	20.07	20.29
»	0.1912	20.09	»
Nitrosodimethylanilin .	0.1708	18.71	18.67
Pikrinsäure	0.1992	18.39	18.34
»	0.2224	18.46	»
Kaliumnitrat	0.2664	13.90	13.86
»	0.2437	13.89	»

316. B. Lepsius: Zur Esterbildung aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Zu dem kürzlich von V. Meyer¹⁾ aufgestellten »seltsamen Gesetze bei der Esterbildung aromatischer Säuren« bin ich in der Lage, einen kleinen Beitrag zu liefern.

Vor einiger Zeit versuchte ich, die jetzt leicht zugängliche *s*-Trinitrobenzoësäure nach der üblichen Methode in ihren Methylester zu verwandeln; merkwürdiger Weise wollte aber der Versuch nicht zu dem gewünschten Resultate führen. Als kurz darauf V. Meyer eine ganz ähnliche Beobachtung an zwei analog constituirten Benzoësäuren machte, kam ich sogleich auf jenen Fall zurück und versuchte unter den von V. Meyer befolgten Umständen die *s*-Trinitrobenzoësäure mit Methylalkohol und Salzsäuregas quantitativ zu esterificiren; es wurde hierbei aus ca. 5 g der Säure ein Aetherrückstand von 0.0083 g gewonnen, welcher einer Estermenge von nur 1.66 pCt. entsprechen würde.

Auch die *s* Trinitrobenzoësäure ordnet sich somit dem eigenthümlichen Gesetze V. Meyer's unter, wonach diejenigen trisubstituirten Benzoësäuren, deren Substituenten symmetrisch (2, 4, 6) angeordnet sind, nur in ganz beschränktem Maasse esterificirt werden können.

¹⁾ Diese Berichte 27, 510.

²⁾ Diese Säure wird von der Chemischen Fabrik Griesheim technisch dargestellt.