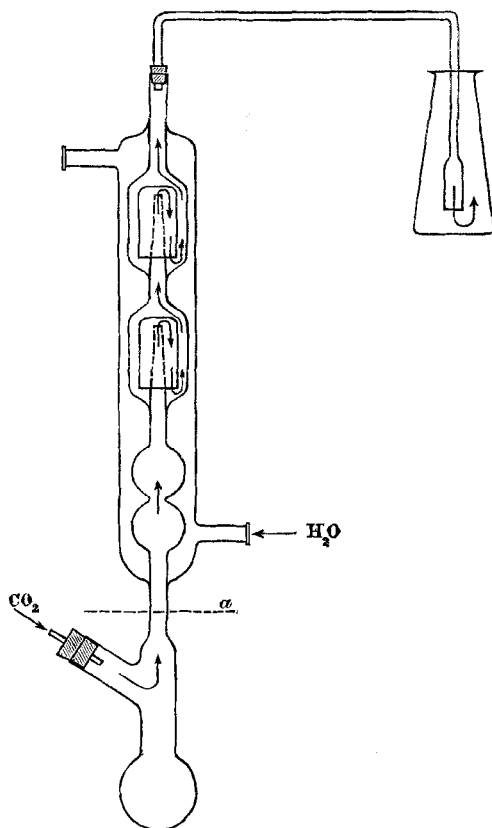


490. Herman Decker: Zur Praxis der Alkylbestimmungen.
(Eingegangen am 27. Juli 1903.)

Hier ist ein Apparat abgebildet, der für Alkylbestimmungen nach Zeisel¹⁾ construiert wurde, und sich seit einem Jahre im Laboratorium bewährt hat. Die Berührung der Jodwasserstoff- und Essigsäure mit den Korkverbindungen ist vermieden²⁾, und der ganze Apparat sammt der Vorlage mit alkoholischer Silbernitratlösung kann an einem Stativ befestigt werden. Man misst ein für alle Mal ab, wieviel Flüssigkeit nothwendig ist, um beide Waschkörperchen nicht höher als $\frac{1}{2}$ cm über dem unteren Rande der inneren Glocken zu füllen.

Man schleimt etwa $\frac{1}{2}$ g Phosphor (gut mit Wasser ausgekocht) in der gefundenen Menge Wasser (25 — 30 ccm) auf und vertheilt gleichmässig zwischen den beiden Körperchen. Der Apparat ist nun zum Versuche bereit.

Zum Erwärmen des Wassers benutze ich einfach eine gewöhnliche Spritzflasche über einem



¹⁾ Monatsh. f. Chem. 6, 986 [1885]; 7, 406 [1886].

²⁾ Modificationen der ursprünglichen Anordnung von Zeisel sind von Benedict und Grügener: Chem.-Zeitung 13, 872, sowie Zeisel und Fanter: Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchsw. in Oesterr. 1902, 729, beschrieben. Die Originale sind mir leider nicht zugänglich. H. Meyer's Buch »Anal. u. Constitutionsbest. der organ. Verbh.«, Berlin, Springer 1903, enthält eine erschöpfende Beschreibung der Methode und sämtliche Literaturangaben gesammelt.

Bunsen-Brenner, die durch Kautschuckschläuche ein-erseits mit dem Apparat, andererseits mit der Wasserleitung verbunden ist. Durch den Wasserhahn wird die Temperatur im Apparat beliebig regulirt.

In vielen Fällen, wenn die Abspaltung der Methylgruppe rasch vor sich geht und keine Essigsäure verwendet wurde, lässt sich der Apparat noch einfacher gestalten, indem man ihn bei α etwas auszieht, schräg abschneidet und mittels Korkstopfens mit dem Siedekölbchen oder, wenn man nach Herzog und Meyer¹⁾ das Alkyl am Stickstoff bestimmt, mit dem Doppelkölbchen und Vorlage dieser Autoren verbindet. Nun ist der Apparat ebenso handlich wie ein gewöhnlicher Kugelkühler.

Hoffentlich trägt diese Vereinfachung der Versuchsanordnung dazu bei, die schöne Methode der Methylbestimmung, die in so vielen Fällen ein werthvolles diagnostisches Mittel bietet, allgemeiner einzuführen und genauer an den verschiedenen Körperklassen zu studiren.

Nicht immer gelingt es nämlich, scharfe und sichere Resultate ohne Weiteres zu erhalten. So hat B. Solonina²⁾ in unserer Arbeit über Thymolnitrosofarbstoffe bei mehreren Körpern nur dann sämtliches Aethoxyl abspalten können, als er 3–4 Stunden kochte und gesättigte Jodwasserstoffsäure anwandte. Wurden diese Bedingungen nicht eingehalten³⁾, so enthielt die Substanz (trotz Zusatz von Essigsäure⁴⁾) noch Aethyl, wie auch verschiedene Analysen der aus dem Kölbchen gewonnenen Substanz zeigten.

In diesem Falle würde man also einen Theil des Aethyls am Sauerstoff als am Stickstoff stehend finden, wenn man ohne jene Vorsichtsmaassregel verfährt. Umgekehrt giebt es aber Fälle, wo das Alkyl am Stickstoff so leicht abspaltbar ist, dass man dasselbe schon beim Kochen theilweise entfernt, also für Sauerstoffalkyl halten könnte. So z. B. fand ich, dass 8-Nitrochinolinjodmethylat⁵⁾ schon wenig über 100° allmählich Jodmethyl abspaltet. Ein directer Versuch, den ich mit A. Gerasimoff anstellte, diesen Körper nach Zeisel zu behandeln, zeigte aber, dass auch hier die Methode nicht vollständig versagt. Wir erhielten nur 1.8 pCt. Methyl statt 4.7, die sich für die vollständige Abspaltung von Jodmethyl berechnen würden. Hier ist es die reducirende Wirkung des Jodwasserstoffs, die der

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 15, 613 [1894]; 16, 593 [1895]

²⁾ Die Beleganalysen finden sich in der voranstehenden Abhandlung von Decker und Solonina: »Ueber Nitrosophenolfarbstoffe«, zweite Mittheilung [1903]. Sämmtliche Alkylbestimmungen in jener Arbeit sind mit gesättigter Säure und mit dem abgebildeten Apparat ausgeführt.

³⁾ Diese Berichte 35, 3217 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 1199 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 36, 261 [1903].

Methode zu Gute kommt. In dem Jodgrün ist seit langem ein Körper bekannt, der leicht Halogenalkyl abspaltet. Ebenso verliert das Paenylacridinjodäthylat allerdings bei höherer Temperatur leicht Jodäthyl. In beiden Fällen erhielten wir nach Zeisel keine Spur von Jodsilber.

Die Alkylbestimmung am Stickstoff in solchen Fällen gestaltet sich sehr einfach ohne Zusatz von Jodwasserstoffsäure. Das Jodalkylat wird in ein U-Rohr gebracht und unter Durchleiten von Kohlensäure in einem Schwefelsäurebade erwärmt. Das sich abspaltende Jodalkyl wird direct durch eine Glasröhre oder Vorstoss in die alkoholische Silbernitratlösung geleitet. Nach Beendigung des Versuches wird das U-Rohr zurückgewogen, und man erhält zwei sich controllirende Zahlen (Jodalkyl und tertiäre Base), Letztere oft als reine Substanz. Die Methode kann sehr befriedigende Zahlen liefern, bleibt aber natürlich auf die kleine Anzahl von Körpern beschränkt, die Jodalkyl glatt abspalten.

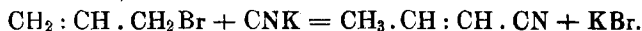
Zum Schlusse bemerke ich, dass, da ich früher beobachtet hatte, dass die Halogensalze der N-Alkylchinolone unzersetzt flüchtig sind, mir die Abspaltung von Jodmethyl nach der Methode von Meyer-Herzig in diesen Substanzen der Controlle zu bedürfen schien. A. Gerasimoff fand bei einer Bestimmung mit dem N-Methylchinolon bei 330—350° statt 9.4 pCt. nur 5.1 pCt. Methyl. — Der Apparat wird in sorgfältiger Ausführung von Kaehler & Martini in Berlin geliefert.

Genf, Universitätslaboratorium.

491. J. Houben: Ueber die Einwirkung von Magnesium und Kohlensäure auf Allylbromid: Eine neue Synthese der Vinylessigsäure.

(Eingegangen am 4. August 1903.)

Bekanntlich lässt sich das aus dem Allylbromid erhältliche Cyanid nicht in die Vinylessigsäure überführen, weil sich bei der Darstellung des Cyanids aus Allylhalogenen und Cyankalium die doppelte Bindung verschiebt¹⁾:



Es entsteht vielmehr das dem Nitril der Aethylidenessigsäure entsprechende Product, die Crotonsäure. Die wirkliche Vinylessig-

¹⁾ Kekule, Ann. d. Chem. 162, 313 u. ff. — Kekulé und Rinne, diese Berichte 6, 388 [1873]. — Palmer, Americ. Chem. Journ. 11, 89. Vergl. dag Chem.-Ztg. 1903, 797.