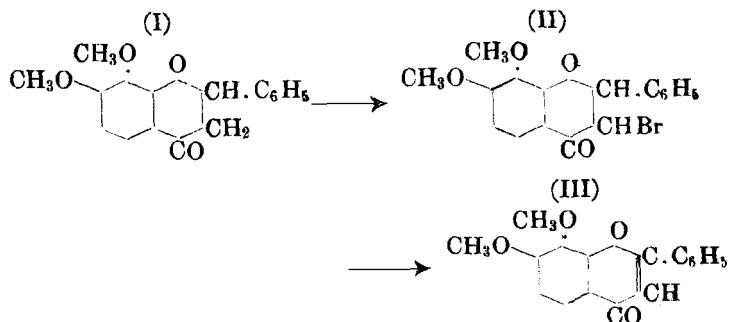


und beim Behandeln mit alkoholischem Kali das obige 3,4-Dimethoxyflavon (III) ergibt.



Bern, Universitätslaboratorium.

712. Hans H. Pringsheim: Ueber ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen mit Natriumsuperoxyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard-Universität.]

(Eingegangen am 26. November 1903.)

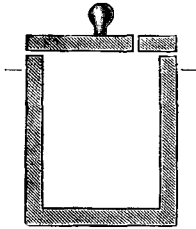
Erst kürzlich hat M. Dittrich¹⁾ über neuere Versuche zur Halogenbestimmung, mit Umgehung des Bombenrohres nach Carius, berichtet.

Ich habe dieses Problem durch Oxydation von organischen Verbindungen mit Natriumsuperoxyd gelöst und eine Methode gefunden, die sich durch alle nöthigen Vorzüge eines analytischen Verfahrens, wie Genauigkeit, allgemeine Anwendbarkeit, Schnelligkeit, Billigkeit und Sauberkeit, auszeichnet. Substanzen mit 75 und mehr pCt. Kohlenstoff + Wasserstoff bedürfen der 18-fachen, solche von 50–75 pCt. Kohlenstoff + Wasserstoff der 16-fachen Menge Natriumsuperoxyd. Substanzen mit 25–50 pCt. Kohlenstoff + Wasserstoff mischt man mit dem halben, solche mit weniger Kohlenstoff + Wasserstoff mit dem gleichen Gewicht einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wie Zucker, Naphtalin etc., und verwendet dann wieder die 16- bzw. 18-fache Menge Natriumsuperoxyd.

Zur Bestimmung verfährt man in der folgenden Weise:

¹⁾ Diese Berichte 36, 3385–3387 [1903].

Die abgewogene Menge Substanz, etwa 0.2 g, wird mit der nach den obigen Angaben berechneten Menge Natriumsuperoxyd in einem Stahltiegel von der hier angegebenen Form und der eineinhalbfachen



$\frac{1}{2}$ der nat. Grösse.

Grösse gemengt. Der Tiegel wird in eine Porzellanschale gestellt, die so viel kaltes Wasser enthält, dass er bis zur Marke bedeckt ist. Dann wird die Masse durch Einführen eines glühenden Eisendrahtes durch das im Deckel befindliche Loch entzündet. Darauf wird der Tiegel nebst Deckel in das Wasser gelegt, die Schale schnell mit einem Uhrglas bedeckt und so lange erwärmt, bis das Verbrennungsproduct bis auf einige Kohlentheilchen in Lösung gegangen ist, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass keine Sauerstoffblasen mehr aufsteigen. Dann wird der Tiegel entfernt, gewaschen und die filtrirte Lösung in einen Ueberschuss von schwefliger Säure gegossen, welche die alkalische Flüssigkeit neutralisirt und die in Freiheit gesetzten Halogensäuren und Persäuren, welche durch zu starke Oxydation entstanden sind, ohne Schwierigkeit zu Halogenwasserstoffsäuren reducirt. Darauf wird Salpetersäure zugegeben und die jetzt etwa 500 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit Silbernitrat gefällt. Die Salpetersäure hält das schwefligsaure Silber in Lösung. Nach dem Stehen auf dem Wasserbade wird der zusammengeballte Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und in der gewöhnlichen Weise gewogen.

Jodoform, CHJ_3 .

0.1345 g Sbst.: 0.2407 g AgJ, 0.1292 g J.

Ber. J 96.62. Gef. J 96.69.

p-Dibrombenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$.

0.4875 g Sbst.: 0.7779 g AgBr, 0.3310 g Br.

Ber. Br 67.79. Gef. Br 67.76.

Dibrombernsteinsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$.

0.3479 g Sbst.: 0.4740 g AgBr, 0.2017 g Br.

Ber. Br 57.97. Gef. Br 57.98.

2.6-Dibrom-*p*-Nitranilin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$.

0.1072 g Sbst.: 0.1355 g AgBr, 0.0576 g Br.

Ber. Br 54.05. Gef. Br 53.79.

p-Chlorpropanil, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}$.

0.1931 g Sbst.: 0.1512 g AgCl, 0.0374 g Cl.

Ber. Cl 19.35. Gef. Cl 19.36.

Chloranil, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$.

0.1136 g Sbst.: 0.2645 g AgCl, 0.0654 g Cl.

Ber. Cl 57.73. Gef. Cl 57.57.

Da alle von mir bis dato analysirten Verbindungen, welche die verschiedenartigsten Gruppen enthalten und der aliphatischen wie aromatischen Reihe angehören, gute Resultate gaben, halte ich die Methode für allgemein anwendbar. Ich werde dieselbe auf eine grössere Menge von Substanzen ausdehnen und die Oxydation mit Natriumsuperoxyd auch zur Bestimmung anderer, in organischen Verbindungen vorkommender Elemente anwenden.

Auch die von F. von Konek¹⁾ angegebene Methode zur Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen in der Parrschen²⁾ Bombe lässt sich durch Verwendung des Stahliegels vereinfachen.

Gleichzeitig sind Versuche im Gange, die Verbrennung mit Natriumsuperoxyd zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen zu verwenden. Ich bitte die HH. Fachgenossen, mir für die angegebenen Versuche einige Zeit zu lassen.

Den HHrn. Prof. C. L. Jackson und Dr. G. P. Baxter sage ich auch hier meinen besten Dank für ihre Rathschläge, sowie für gütige Ueberlassung von Material.

Cambridge, Mass. U. S. A., 15. November 1903.

713. Hans und Astrid Euler: Ueber die Einwirkung von Amylnitrit auf β -Aminocrotonsäureester.

(Eingegangen am 25. November 1903.)

Die vorliegende Arbeit schliesst sich an Untersuchungen³⁾ an, welche der Eine von uns über die Existenz und die Zersetzungsbedingungen von Diazoniumsalzen veröffentlicht hat. Auf Grund der dort⁴⁾ mitgetheilten Ueberlegungen ist versucht worden, das Verhalten der Atomgruppe $R_2:CH.NH_2$ bei der Diazotirung aufzuklären.

Hinsichtlich der zunächst in Betracht gezogenen Gabriel'schen Base C_2H_5N bestätigte eine Untersuchung⁵⁾ die Auffassung von Marckwald⁶⁾, wonach dieselbe die Atomgruppierung $R.C:CH.NH_2$ überhaupt nicht enthält, sondern als Aethylenimin anzusehen ist.

¹⁾ F. v. Konek, Zeitschr. für angew. Chem. 16, 516.

²⁾ Parr, Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 646 ff.

³⁾ Oefversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, Nr. 4; Ann. d. Chem. 325, 292 [1902]; Oefversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, Nr. 7.

⁴⁾ Oefversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, Nr. 4.

⁵⁾ Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi, Bd. 1, 67 [1903].

⁶⁾ Diese Berichte 32, 2036 [1899]; 34, 3544 [1901].