

**428. Hans H. Pringsheim und James A. Gibson:
Ueber den Gebrauch des Natriumsuperoxyds zur quantitativen
Analyse organischer Verbindungen.**

(Zweite Mittheilung)¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard-Universität.]

(Eingegangen am 22. Juni 1905)

Der Gebrauch des Natriumsuperoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen, den der Eine von uns zur Halogen-, Phosphor- und Arsen-Bestimmung vorgeschlagen hat, und auf den zur Schwefelbestimmung von anderer Seite²⁾ hingewiesen wurde, hat sich auch weiterhin als empfehlenswerth erwiesen. Die Verbrennung organischer Verbindungen mit Natriumsuperoxyd kann an Schnelligkeit, Sauberkeit und Sicherheit nicht übertroffen werden. Die Handhabung der Carius'schen Röhren, die Gefahr der Glassplitter wird vermieden, vor Allem aber werden auch Körper leicht analysirbar, die der Oxydation mit Salpetersäure Widerstand entgegenzusetzen. Die Verminderung der Kosten an Gas und Glasröhren muss bei einer Methode, die so häufig zur Anwendung kommt, auch in Betracht gezogen werden.

Da auch von anderer Seite gute Resultate mit der Methode gemacht worden sind, sehen wir uns um so mehr veranlasst, noch einige Analysenresultate zu veröffentlichen, als alle die bisher gedruckten von Pringsheim selbst erhalten wurden.

Die hier angeführten Analysen³⁾ stammen alle von Gibson, der schon bei der ersten Analyse, die er versuchte, ein stimmendes Resultat erhielt. Es liegt uns auch daran, darauf hinzuweisen, dass die angeführten Analysen nicht eine Auswahl aus einer Reihe z. Th. misslungener repräsentiren, sondern im Gegentheil alle von Gibson gemachten sind, weshalb wir auch die Resultate für unreine Körper angeben, die durch Doppelanalyse bewahrheitet wurden.

Wir möchten hier darauf hinweisen, dass wir die einzige Umständlichkeit der Methode, die Filtration einer grösseren Flüssigkeitsmenge, jetzt vermeiden. Denn wir verwenden zur Reduction der gebildeten Halogenoxysalze nicht mehr wässrige schweflige Säure, son-

¹⁾ Diese Berichte 36, 4244 [1903]. Amer. Chem. Journ. 31, 386. Vergleiche auch über den Gebrauch des Natriumsuperoxydes zur qualitativen Analyse. Diese Berichte 37, 324 [1904].

²⁾ F. von Konek, Zeitschr. für angew. Chem. 16, 516.

³⁾ Hrn. Dr. Torrey, unter dessen Leitung die Analysen ausgeführt wurden, möchten wir auch an dieser Stelle unsern Dank für die Bereitwilligkeit aussprechen, mit der er uns die Veröffentlichung gestattet hat.

dem Natrium-Sulfit oder -Bisulfit, aus dem wir die schweflige Säure durch Schwefelsäure in Freiheit setzen. Es hat sich gezeigt, dass eine Verunreinigung des Halogensilbers durch Silbersulfat durch Zugabe von 3 ccm concentrirter Salpetersäure vor der Fällung mit Sicherheit vermieden wird.

Im übrigen sind wir der Meinung, dass auch eine grössere Flüssigkeitsmenge keine Schwierigkeit bereitet, wenn man zur Filtration den für diesen Zweck in Deutschland noch zu selten gebrauchten Goochtiigel verwendet, der durch Verwendung von Asbest so bequem die lästige Wirkung des Filtrirpapiers vermeidet.

1. Trichlorphenol, $C_6H_3OCl_3$. — 0.2390 g Subst.: 0.5205 g AgCl.
Ber. Cl 53.92. Gef. Cl 53.86.
2. Additionsproduct von Trichlorphenol und Paranitrosodimethylanilin,
 $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO \\ N(CH_3)_2 \end{array} \right. (C_6H_2Cl_3OH)_2$.
0.2282 g Subst.: 0.3582 g AgCl.
Ber. Cl 39.01. Gef. Cl 38.83.
3. Tribromphenol, $C_6H_3OBr_3$. — 0.2156 g Subst.: 0.3672 g AgBr.
Ber. Br 72.51. Gef. Br 72.47.
4. Additionsproduct von Tribromphenol und Paranitrosodimethylanilin,
 $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO \\ N(CH_3)_2 \end{array} \right. (C_6H_2Br_3OH)_2$.
0.2250 g Subst.: 0.3114 g AgBr.
Ber. Br 59.11. Gef. Br 58.90.
5. Trichlorresorcin, $C_6H_3O_2Cl_3$. — 0.2674 g Subst.: 0.5335 g AgCl.
Ber. Cl 49.88. Gef. Cl 49.82.
6. Additionsproduct von Trichlorresorcin und Paranitrosodimethylanilin,
 $C_6HCl_3(OH)_2 \cdot C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO \\ N(CH_3)_2 \end{array} \right.$
0.2104 g Subst.: 0.2462 g AgCl.
Ber. Cl 29.20. Gef. Cl 28.95.
7. Tribromresorcin, $C_6H_3O_2Br_3$ (in unreinem Zustand). — 0.1842 g Subst.: 0.1745 g AgBr. Gef. Br 62.41. — 0.2702 g Subst.: 0.2562 g AgBr. Gef. Br 62.45.
Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Naphta: 0.1970 g Subst.: 0.3195 g AgBr.
Ber. Br 69.17. Gef. Br 69.01.
8. Additionsproduct von Tribromresorcin und Paranitrosodimethylanilin,
 $C_6HBr_3(OH)_2 \left(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO \\ N(CH_3)_2 \end{array} \right. \right)$.
0.1748 g Subst.: 0.1516 g AgBr. Gef. Br 36.91. — 0.1895 g Subst.: 0.1645 g AgBr. Ber. Br 37.09. Gef. Br 36.93.
9. Tetrachlorbrenzcatechin, $C_6H_2O_2Cl_4$. — 0.2118 g Subst.: 0.4898 g AgCl.
Ber. Cl 57.26. Gef. Cl 57.20.

10. Weiterhin analysirten wir das β -Jodanthrachinon. Ueber die Analyse dieses Körpers sagt Kaufler¹⁾: »Das Jod ist äusserst fest gebunden, und da sich bei der Einwirkung von Salpetersäure sehr beständige Jodnitrokörper bilden, wurden zuerst bei der Analyse zu niedrige Resultate erhalten; erst bei Steigerung der Temperatur auf 400° tritt vollständige Zersetzung ein. Da der Körper unzersetzlich flüchtig ist, wurden auch bei der Halogenbestimmung durch Glühen mit Kalk unbefriedigende Resultate erhalten. Für das β -Bromanthrachinon gilt die gleiche Bemerkung.«

Auch diesen Körper konnten wir nach der Natriumsuperoxydmethode mit derselben Leichtigkeit, wie die vorher angeführten analysiren.

Zwei Analysen des übersandten Körpers gaben nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol übereinstimmende Resultate.

0.2013 g Sbst.: 0.1361 g AgJ. Gef. J 34.89. — 0.1095 g Sbst.: 0.0536 g AgJ. Gef. J 35.17.

Nach weiterer dreimaliger Krystallisation aus Alkohol wurden mit der Theorie übereinstimmende Resultate erhalten.

0.2034 g Sbst.: 0.1428 g AgJ. Gef. J 37.94. — 0.1074 g Sbst.: 0.0749 g AgJ. Ber. J 37.99. Gef. J 37.69.

Für die Uebersendung von Substanzen, die sich nach der Carius'schen Methode nur mit Schwierigkeit analysiren lassen, wären wir den HHrn. Fachgenossen²⁾ zu Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., U. S. A., Juni 1905.

429. St. Moycho und Fr. Zienkowski: Ueber das Methylcamphenilol.

(Eingegangen am 23. Juni 1905.)

Der durch die Grignard'sche Reaction aus Camphenilon entstehende Alkohol, welchem der Name Methylcamphenilol beigelegt worden ist, erwies sich bei der Untersuchung, deren Ergebnisse wir schon früher publicirt haben, als eine Verbindung, die dem Isoborneol sehr nahe steht und doch von diesem Alkohol verschieden ist. Zu diesem Schlusse sind wir nicht nur auf Grund der Verschiedenheit der physikalischen Con-

¹⁾ Felix Kaufler, diese Berichte 37, 59 [1904]. Hrn. Kaufler möchten wir auch an dieser Stelle bestens für die Uebersendung des β -Jodanthrachinons danken.

²⁾ Die Firma F. Köhler, Leipzig, Josephinenstr. 35, hat auf meinen Wunsch die Anfertigung der zur Analyse nöthigen vernickelten Eisentiegel übernommen, und versendet sie zum Preise von 2,50 Mk. In Amerika versendet sie Mr. Gibson, Case School of Applied Science, Cleveland, Ohio.