

wurde am Rückflusskühler erhitzt, von dessen oberer Oeffnung die etwa entweichenden Gase in sehr verdünnte, ätherische Bromlösung geleitet wurden.

Nach vierstündigem Erhitzen war die Bromlösung noch nicht entfärbt; beim Verdunsten des Aethers und des Broms hinterliess sie auch keine merkliche Menge eines höher siedenden Bromproductes. Das Reactionsgemisch war nur unbedeutend verändert; die Reaction war also bei dieser Temperatur nur in sehr geringem Grade erfolgt; dass sie im selben Sinne, wie bei höherer Temperatur, verlief, bewies das Vorhandensein einer kleinen Menge freien Nitrophenols.

Es wurde nun wieder auf das Erhitzen im Schiessrohr bei 110° zurückgegriffen, das beim Oeffnen des Rohres entweichende Gas aber durch gut gekühlte ätherische Bromlösung geleitet. Dies Mal wurde die Bromlösung entfärbt, und beim Abdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, das sich als identisch mit dem von Linnemann¹⁾ beschriebenen 1.2-Dibrom-2-methylpropan erwies. Es sott bei $148 - 149^{\circ}$ unter 765 mm Druck, hatte das specifische Gewicht 1.759 bei 20° .

0.4828 Sbst.: 0.8458 g AgBr.

$C_4H_6Br_2$. Ber. Br 74.04. Gef. Br 74.55.

Demnach ist in der That bei der Reaction das Isobutylen (Methylpropan) gebildet worden. Die Umsetzung verläuft annähernd quantitativ, und, da das benutzte *p*-Nitrophenol bezw. sein Natriumsalz ebenfalls quantitativ wiedergewonnen wird, kann sie sehr gut zur Darstellung derartiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe benutzt werden.

Berlin, Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.

428. Joseph Klein: Die Bestimmung der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 25. Juli 1906.)

Die Abhandlung No. 389 der HHrn. Grossmann und Aufrecht in diesen »Berichten« veranlasst mich zu einer Richtigstellung, insofern es sich um die Frage nach einer brauchbaren Permanganatmethode zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure und der ameisen-sauren Salze handelt. Eine solche Methode habe ich bereits im Jahre 1887 im Archiv der Pharmacie (Bd. 225, S. 522) veröffentlicht. Dass diese Veröffentlichung den HHrn. Grossmann und Aufrecht und ebenso früher Ad. Lieben unbekannt war, will ich hier nicht tadeln, da die

¹⁾ Linnemann, Ann. d. Chem. 162, 36.

Zeitschrift für analytische Chemie, in der man in solchen Fällen die ältere Literatur nachschlägt, über meine damalige Arbeit in einer Weise referirt hat, dass der Leser nur über das ganz Nebensächliche (die Bestimmung der organischen Substanz im Wasser) etwas, und zwar nur Unbrauchbares, erfährt.

Nach der von mir angegebenen Methode wird die Oxydation der Ameisensäure und deren Salze mit Permanganat in kochender, durch Alkalilauge schwach alkalisch gemachter Lösung ausgeführt; darauf wird zur Zersetzung des überschüssigen Permanganats ein Ueberschuss von Oxalsäure und genügend verdünnte Schwefelsäure zugegeben und die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat zurücktitrirt. Das Wesentliche ist hier die Reihenfolge Oxalsäure-Schwefelsäure, da bei der Reihenfolge Schwefelsäure-Oxalsäure die Resultate zu hoch ausfallen und zwar um so höher, je höher die Temperatur der Oxydationsflüssigkeit ist. Nur wenn man die Oxydationsflüssigkeit hat erkalten lassen, kann die Reihenfolge auch umgekehrt: Schwefelsäure-Oxalsäure sein; erst dann darf erwärmt werden. Es findet dieses seine Erklärung in der von mir nachgewiesenen Thatsache, dass aus erwärmter alkalischer Permanganatlösung auf Zusatz von Schwefelsäure Sauerstoff entweicht. Die Zugabe der Oxalsäure vor der Zugabe der Schwefelsäure verhindert diese Sauerstoffentwicklung.

Mannheim, Juli 1906.

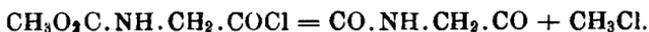
429. Hermann Leuchs:

Ueber die Zersetzung des Malonesterchlorids.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Juli 1906.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich mitgeteilt, dass aus dem Carbäthoxylglycylchlorid oder in glatterer Weise aus der entsprechenden Methylverbindung beim Erhitzen unter Abspaltung von Chloralkyl das intramolekulare Anhydrid der Glycincarbonsäure entsteht.



O

In der Erwartung, eine analoge Reaction eintreten zu sehen, habe ich das Malonesterchlorid einer ähnlichen Behandlung unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 857 [1906].