

Optische Konstante: Aus dem oben erwähnten *d*-Propylenoxyd ergab sich ein *l*- β -oxy-buttersaures Natrium von $[\alpha]_D^{18} = -13.28^\circ$.

0.1080 g, in Wasser zu 1.4554 g gelöst. Spez. Gew. 1.0042. α (1 dm): -0.99° .

Es bleibt noch übrig, die Oxydation von β -Chlor- α -propanol zu α -Chlor-propionsäure, sowie die Amidierung dieser Säure zu Alanin zu erwähnen.

15.5 g *d*- β -Chlor- α -propanol wurden mit 50 g Ammoniumbichromat, gelöst in einem Gemisch von 48 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 320 ccm Wasser, versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Zu Anfang tritt allmähliche Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, so daß man von Zeit zu Zeit kühlen muß, um einer Zerstörung des Alkohols vorzubeugen. Nach 24 Stunden äthert man aus, trocknet den Äther und isoliert die α -Chlor-propionsäure. Sie zeigte im 2-cm-Rohr eine Drehung von -2.25° (also im 1-dm-Rohr -11.25°). Mit wäßrigem Ammoniak versetzt und 14 Tage stehen gelassen, spaltet sie das Chlor ab. Das abgespaltene Chlor wurde durch Schütteln mit Silbersulfat entfernt, dann das überschüssige Silber mit der genau berechneten Menge Salzsäure ausgefällt, die Schwefelsäure mit Barythydrat beseitigt und die erhaltene Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol zur Entfernung etwa vorhandener geringer Mengen von Amino-propylalkohol ausgezogen. In verdünnter Salzsäure gelöst, zeigte er starke Linksdrehung.

138. Hans Fischer: Notiz zur Pregl'schen Mikro-Stickstoffbestimmung.

[Aus dem Institut für angew. med. Chemie zu Innsbruck.]

(Eingegangen am 23. April 1918.)

Von Pregl ist in seinem 1917 bei Springer erschienenen Buche: »Die quantitative organische Mikroanalyse« in ausgezeichneter Weise seine Stickstoff-Bestimmungsmethode geschildert. Mit dieser Methode gelingt es leicht, noch bei Anwendung von 5 mg und weniger Substanz exakte Resultate zu erzielen.

Es lag nun nahe zu versuchen, ob es nicht möglich sei, einfach die übliche Dumas'sche Makromethode in verkleinertem Maßstabe zur Stickstoffbestimmung zu benutzen, und ist von Dubsky¹⁾ zuerst

¹⁾ V. Dubsky, Vereinfachte quantitative Mikro-Elementaranalyse organischer Substanzen, bei Veit 1917. B. 50, 1709 [1917].

ein solches Verfahren angegeben worden. Auch ich habe, ehe die Dubskyschen Veröffentlichungen erschienen, einen »Mikro-Dumas« angewandt unter Benutzung von Natriumbicarbonat als Kohlendioxyd-Quelle und mit endständiger Kupferspirale, ähnlich wie es Dubsky angibt.

Lange Zeit erhielten wir nach dieser Methode befriedigende Resultate, bis beim systematischen Durchprüfen von Substanzen von besonders schwer verbrennlichem Charakter die Resultate unsicher wurden, so daß wir zum Vergleich uns scharf an die Preglsche Originalmethode hielten. Fast momentan hörten nun die schwankenden Resultate auf, und analysieren wir jetzt nur noch nach den Preglschen Angaben.

Was nun die Ursachen der nach dem früheren Verfahren erhaltenen schwankenden Resultate anlangt, so sind zwei Fehlerquellen hervorzuheben:

1. Auch bei Anwendung von Natriumbicarbonat als Kohlendioxyd-Quelle gelingt es nicht immer, im Absorptionsapparat die Blasen so klein zu erhalten, wie es unbedingt notwendig ist. Gerade nun an solchen Tagen, wo uns das Resultat einer Analyse besonders interessierte, ist es nun vorgekommen, daß die Blasen nicht klein geworden sind. (Bei Ausführung der Analyse durch einen Laboranten z. B. ist dann die Versuchung natürlich sehr groß, die Analyse trotzdem auszuführen, umso mehr, als im allgemeinen der hierdurch bedingte Fehler nicht bedeutend ist.) Bei Verwendung des Kipp-Apparates fällt nun diese Unsicherheit vollständig weg, denn wenn der Kipp-Apparat einmal »Mikroblasen« geliefert hat, gibt er sie natürlich immer. Nach der Preglschen Vorschrift ist es leicht, sich binnen kurzer Zeit einen tadellos funktionierenden Kohlensäure-Kippapparat zu verschaffen. Seit einem Jahr haben wir daher völlig das Bicarbonatverfahren verlassen.

2. Nach Dumas und Dubsky ist die reduzierte Kupferspirale endständig, und haben auch wir lange Zeit mit endständiger Kupferspirale verbrannt. Daß diese Versuchsanordnung jedoch fehlerhaft ist, geht aus den Ausführungen des Preglschen Buches Seite 78 schlagend hervor. Hier ist angegeben: »... so wird man sehen, wie die aufsteigenden Kohlendioxyd-Blasen bis auf einen kaum mehr sichtbaren Rest verschwinden. Sobald man jedoch den Brenner wieder unter die Kupferspirale bringt, werden die aufsteigenden Blasen größer, und man kann in dieser Weise bei entsprechend längerer Versuchsdauer immerhin meßbare Gasmengen auffangen.« Ich kann diese Erfahrung nur vollinhaltlich bestätigen. Die Erscheinung tritt in wechselnder Stärke auf, ist jedoch immer zu beobachten, bei der

Preglschen Versuchsanordnung mit vorgelegtem Kupferoxyd jedoch nicht. Eine Erklärung für dies Verhalten ist schwer zu geben. Man vergleiche hierzu die Preglschen Ausführungen l. c. Auch ist zu bedenken, daß man bei endständiger Kupferspirale einen Kautschukstopfen anwenden muß, während nach Pregl das »Schnabelrohr« genommen wird, wodurch eine sekundäre Verunreinigung des reduzierten Kupfers im Gegensatz zur früheren Versuchsanordnung ausgeschlossen ist.

Daß Dubsky, trotzdem er die endständige Kupferspirale anwendet, richtige Resultate erhält, liegt wohl mit daran, daß er von vornherein sein gefundenes Stickstoffvolum um 0.005 ccm kürzt, weil er nicht den tiefsten Punkt des Meniskus der Kalilauge, sondern den scharfen Reflex in seinem Zusammentreffen mit der Teilung des Eudiometers abliest. (Vergl. Dubskys Buch S. 26.)

Als Beleg für die Überlegenheit der Preglschen Methode gegenüber dem alten Verfahren führe ich folgende Analysen an, die beide in ununterbrochener Reihenfolge mit 3—7 mg Substanz ausgeführt wurden.

N:	Resultate im Mikro-Dumas:	Resultate nach Pregl:
	<i>p</i> -Chlor- <i>o</i> nitro-anilin:	
16.24	16.47 16.15 16.23	16.31 16.50 16.31
	<i>p</i> -Nitro-benzylchlorid:	
8.16	8.41 8.33	8.14 8.19
	<i>p</i> -Nitro-chlor-benzol:	
8.89 9.24	9.11 9.05 9.49 9.04 9.06 9.28 9.04	8.90 9.06
	Dinitro- <i>o</i> -chlor-benzoesäure:	
11.32	11.51 11.57 11.49 11.44	11.39 11.42
	<i>o</i> -Nitro-benzylchlorid:	
8.16	8.16 8.29	8.17 8.20
	Nitro-chlor-benzaldehyd:	
7.55	7.78 7.53	7.57 7.57 7.75 7.64
	<i>p</i> -Dichlor-nitro-benzol:	
7.29	7.07 7.61 7.41 7.38 7.46	7.35 7.44
	Dinitro-benzoesäure:	
13.22	13.66 13.43 13.18 13.37	13.34 13.27
	Mononitro- <i>o</i> -chlor-benzoesäure:	
6.95	7.26 7.08 7.13	7.01 7.08
	Dinitro-chlor-benzol:	
13.94	14.00 13.85	13.97 13.96
	1.2.4-Dinitro-anilin:	
22.96	23.10 23.11	22.98 23.02

Im Anschluß daran möchte ich noch kurz auf den Vorteil der Preglschen Stickstoffmethode aufmerksam machen, auch für den qualitativen Nachweis dieses Elementes. Die Lassaignesche Probe ist nicht so empfindlich wie wohl allgemein angenommen wird. Beim 2.4-Dimethyl-5-acetyl-3-carbäthoxy-pyrrol ist z. B. mit 3 mg Substanz (bei Anwendung von Kalium) der Nachweis des Stickstoffs noch sehr unsicher, und erst nach 24 Stunden ist das Resultat definitiv verwertbar. Ähnliche Resultate geben zahlreiche stickstoffhaltige Verbindungen. Diese Gewichtsmenge von 3 mg genügt jedoch vollkommen, um nach Pregl bereits innerhalb einer Stunde in absolut eindeutiger Weise den Stickstoffgehalt festzustellen, und zwar gleich quantitativ. Auch bei noch verunreinigten Körpern weiß man dann aus der festgestellten Menge sofort, ob der gefundene Stickstoff in dem Körper selbst oder in einer Verunreinigung enthalten ist.

Wir wenden deshalb seit 1914 in allen Fällen, wo nur wenig oder sehr wertvolles Material vorhanden ist, statt der Lassaigneschen Probe stets die Stickstoffbestimmung nach Pregl an.

134. G. Giemsa und J. Halberkann: Über China-Alkaloide. I. Mitteilung: Cuprein, Hydro-cuprein und deren Methyl- und Äthyläther.

(Eingegangen am 17. Mai 1918.)

Anläßlich der katalytischen Reduktion des Cupreins zu Hydro-cuprein wurde beobachtet, daß dieses unerwartet ebenso wie Cuprein selbst und wie Chinin in saurer Lösung Kaliumpermanganat augenblicklich reduziert, trotzdem genau die zur Überführung der Vinylgruppe in die Äthylgruppe nötige Menge Wasserstoff verbraucht wurde. Diese Beobachtung stand in Widerspruch zu der Angabe von Hesse¹⁾, daß das Hydro-cuprein, welches er durch Verseifen des Hydro-chinins erhalten hatte, gegen Permanganat sehr widerstandsfähig sei. Es mußte deshalb trotz Widerstrebens ein andersartiger Verlauf der Reaktion in Betracht gezogen werden, so daß der Vinylrest intakt blieb, oder, was am wenigsten wahrscheinlich schien, daß die Reduktion in einer Nebenreaktion verlief, und das Cuprein bzw. die Hauptmenge desselben nicht berührt wurde. Ferner war nicht von der Hand zu weisen, daß das gebildete Hydro-cuprein sich durch die Isolierung nachträglich veränderte. Die beiden

¹⁾ A. 241, 281.