

scheinend beide theoretisch möglichen Anilidsäuren, vielleicht neben ϵ -Truxillanilidsäure.

Zur Trennung löst man in Ammoniak und fällt die Anilidsäuren mit konz. Chlorcalcium-Lösung, während *epi*-Säure selbst aus dem Filtrat beim Ansäuern wieder ausfällt (Schmp. 283°).

Die Fällung wird in heißem Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die gewonnene Anilidsäure aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die feinen Nadeln zeigen den sehr unscharfen Schmp. 224–232°. Eine weitere Trennung ist uns bisher trotz Wiederholung des Verfahrens nicht gelungen.

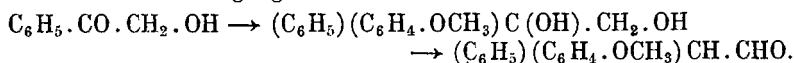
Rostock, im Oktober 1923.

4. R. Stoermer und Fr. Frick: *o*-Methoxy-diphenylacetaldehyd und seine Umwandlungen.

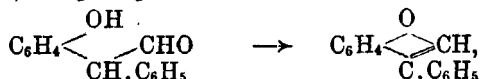
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1923.)

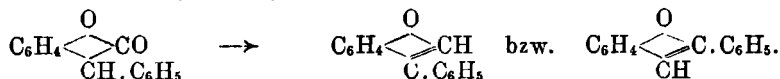
Für eine später auszuführende Synthese war der *o*-Methoxy- bzw. *o*-Oxy-diphenylacetaldehyd erforderlich, der nach dem Verfahren des einen von uns¹⁾ mit Hilfe von Benzoyl-carbinol und Magnesium-*o*-bromanisol leicht zugänglich war:



Falls sich der genannte Aldehyd leicht entalkylieren ließ, so war die Möglichkeit gegeben, auf diesem Wege zu einer neuen Synthese des 2-Phenyl-cumarons²⁾ zu gelangen:



und wir haben daher den Aldehyd zunächst in dieser Richtung untersucht und in ihm eine nach verschiedenen Richtungen hin sehr reaktionsfähige Substanz kennen gelernt. Bei den Versuchen, den Methoxy-aldehyd mittels Eisessig-Bromwasserstoff³⁾ zu entalkylieren und so vielleicht gleichzeitig den Ringschluß herbeizuführen, machten wir die überraschende Beobachtung, daß dabei nicht das erwartete 2-Phenyl-cumaron entstand, sondern das 1-Phenyl-cumaron, dessen Bau nach der Synthese und der Aufspaltung zum *o*-Oxy-dibenzyl feststeht⁴⁾. Solche Phenyl-Wanderungen bei der Synthese von im Furan-Ring phenylierten Cumaronen sind früher mehrfach beobachtet worden⁵⁾, nämlich bei der Einwirkung von (reduzierend wirkendem) Phosphortribromid auf *o*-Oxy-diphenyleisigsäure-lactone, wo sie allerdings nur bei Temperaturen oberhalb 200° (im geschlossenen Rohr) beobachtet wurden, während bei tieferer Temperatur sich die normalerweise zu erwartenden 2- (bzw. 1-) Phenyl-cumarone bildeten:



1) B. 39, 2288 [1906].

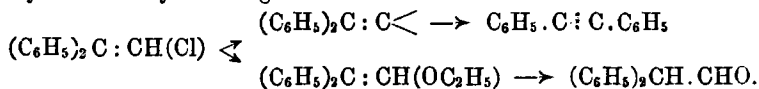
2) Stoermer und Kippe, B. 36, 3992 [1903]. Bezifferung nach B. 34, 1148 [1901] und M. M. Richter.

3) Stoermer, B. 41, 321 [1908].

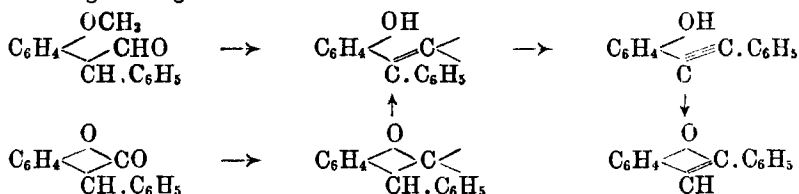
4) Stoermer, B. 36, 3979 [1903].

5) Stoermer, B. 36, 3986 [1903], 44, 1853 [1911].

Bekanntlich entstehen nach Fritsch und Buttenberg⁶⁾ aus *asymm.* Diphenyl-monochlor-äthylenen beim Behandeln mit Natrium-äthylat Tolan-Derivate neben Diphenylvinyl-äthern, welche letztere durch Säuren in Diphenyl-acetaldehyde übergehen:

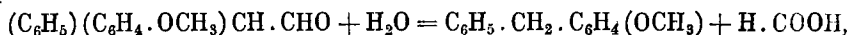


Wir glauben, daß in dem neu aufgefundenen Falle wie bei den obigen Phenyl-Wanderungen bei Oxy-diphenylessigsäure-lactonen ebensolche, allerdings nicht faßbare Tolan-Derivate als Zwischenprodukte anzunehmen sind, die dann sofort in die begünstigte Ringform der Cumaron-Abkömmlinge übergehen:



Zur Stützung dieser Auffassung für den ersteren Fall haben wir aus dem *o*-Methoxy-diphenylacetaldehyd mittels Phosphorpentachlorids das dem Fritschschen Chlor-äthylen entsprechende *o*-Methoxy-[diphenylchlor-äthylen], $(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot OCH_3)C : CH \cdot Cl$, dargestellt, das in das entsprechende Tolan-Derivat überzuführen uns allerdings nicht gelungen ist, da unter der Einwirkung des Na-Äthylats bei der notwendigen hohen Temperatur Entalkylierung eintrat und sich auch hier sofort 1-Phenylcumaron bildete. Es erscheint im Hinblick auf die Fritschsche Synthese aber wohl nicht zweifelhaft, daß der Weg hier über *o*-Oxy-tolan gegangen ist. Von den dabei in sehr kleiner Menge erhaltenen Nebenprodukten dürfte das eine, das Phenol-Charakter besitzt, der dem Fritschschen Derivat entsprechende *o*-Oxy-[diphenylvinyl-äther], $(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot OH)C : CH(OC_2H_5)$, darstellen.

Bei dem Versuch, die Entalkylierung des *o*-Methoxy-diphenylacetaldehyds statt mit Eisessig-Bromwasserstoff mittels alkohol. Kalilauge im Autoklaven unter Druck⁷⁾ herbeizuführen, zeigte sich, daß sie merkwürdigerweise anscheinend ausblieb, und daß ein alkali-unlösliches Produkt von anderen Eigenschaften entstanden war. Der niedrige Schmelzpunkt (30°) ließ zuerst den Gedanken an die Entstehung von 2-Phenylcumaron (42°) oder 2-Phenylcumaran (38.5°) aufkommen; doch zeigte die mit Eisessig-Bromwasserstoff sofort eintretende Entalkylierung zu einem alkali-löslichen Phenol, daß hier kein gesättigter oder ungesättigter ringförmiger Phenoläther vorlag. Die weitere Untersuchung ergab dann, daß die alkohol. Kalilauge den Aldehyd im Sinne der von Zincke und Breuer⁸⁾ aufgefundenen Reaktion gespalten hatte:



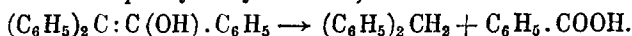
und daß somit *o*-Methoxy-diphenylmethan entstanden war, eine Reaktion, die danach allgemein den Diaryl-acetaldehyden zuzukommen

⁶⁾ A. 279, 320 [1894].

⁷⁾ Stoermer und Kahlert, B. 34, 1806, 1812 [1901].

⁸⁾ A. 198, 186 [1879].

scheint, ebenso wie auch ähnlich gebauten Körpern, z. B. dem Diphenylacetophenon bzw. Triphenyl-vinylalkohol⁹⁾:



Das *o*-Methoxy-diphenylmethan dürfte, wenn auch nicht so rein, bereits Späth¹⁰⁾ in Händen gehabt haben; er erhielt es aus Magnesium-brombenzol und *o*-Methoxy-benzylbromid, beschreibt es aber nur als nicht erstarrendes Öl. In unserem Falle entstand das Produkt stets quantitativ und ohne Nebenbildung eines Benzhydrols⁹⁾; wir erhielten es auch mit den gleichen Eigenschaften durch Reduktion von *o*-Methoxy-benzophenon nach Clemmensen und haben es durch Überführung in das zugehörige Phenol und dessen Phenyl-urethan näher charakterisiert.

Von den Abkömmlingen des *o*-Methoxy-diphenylacetaldehyds schienen besonders noch die Oxydations- und Reduktionsprodukte von Interesse, die Zincke und Breuer im analogen Falle vergeblich aus ihrem Diphenylacetaldehyd direkt darzustellen versucht haben¹¹⁾. Auch wir haben mit den von den genannten Autoren angewandten Oxydationsmitteln keinen Erfolg gehabt, auch nicht mit Wasserstoffsperoxyd und Alkali, wohl aber bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton-Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat, wobei die *o*-Methoxy-diphenylessigsäure in einer Ausbeute von 40% entstand.

Bei der Reduktion des Aldehyds zum *o*-Methoxy-diphenyläthylalkohol versagten zunächst auch die üblichen Reduktionsmittel, wie Zink und Eisessig, Natrium-amalgam usw.; in quantitativer Ausbeute entstand hingegen der gesuchte Alkohol bei der Reduktion mit Aluminium-amalgam in ätherischer Lösung. Bei der Entalkylierung mit Bromwasserstoff-Eisessig ging der Alkohol zunächst in das zugehörige Phenol und gleichzeitig, allerdings unter starker Verharzung, in das 2-Phenyl-cumaran über, das Analogon des auf ähnlichem Wege aus *o*-Oxyphenyl-äthylalkohol gewonnenen Cumarans¹²⁾.

Unter den Nebenprodukten bei der Gewinnung des Aldehyds aus dem *o*-Methoxy-[diphenyl-äthylenglykol] verdient noch Erwähnung das mit dem Aldehyd isomere, in kleiner Menge entstehende monomolekulare *o*-Methoxy-[diphenyl-äthylenoxyd], das sich, ähnlich wie die von Klages¹³⁾ auf anderem Wege gewonnenen Äthylenoxyde, aber erheblich schwieriger, zum *o*-Methoxy-diphenylacetaldehyd durch Säuren umlagern ließ. Ein bimolekulare Oxyd, wie es früher öfter von dem einen von uns bei analogen Reaktionen gefunden war¹⁴⁾, konnte hier nicht beobachtet werden.

Beschreibung der Versuche.

o-Methoxy-[diphenyl-äthylenglykol] und *o*-Methoxy-[diphenyl-acetaldehyd].

Die Gewinnung des genannten Glykols erfolgt in leidlich guter Ausbeute, wenn man die eitelätherische Lösung von 2 Mol. Magnesium-*o*-bromanisol zur Äther-Lösung von 1 Mol. Benzoyl-carbinol¹⁵⁾ unter dauerndem Umschütteln und guter Kühlung langsam hinzutropft und den Kolbeninhalt dann noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Re-

⁹⁾ Biltz, B. 26, 1957 [1893]. ¹⁰⁾ M. 34, 1998 [1913]. ¹¹⁾ l. c.

¹²⁾ Stoermer und Kahlert, B. 34, 1810 [1901].

¹³⁾ B. 38, 1969 [1905], 39, 1753 [1906].

¹⁴⁾ B. 39, 2288 [1906]. ¹⁵⁾ B. 39, 2294 [1906].

aktionsprodukt wurde mit Chlorammonium-Lösung geschüttelt, die Äther-Lösung abgehoben und das Lösungsmittel abdestilliert; nach dem Erkalten krystallisierte das Glykol $C_6H_5(C_6H_4.OCH_3)C(OH).CH_2OH$ in langen Nadeln aus, während die Nebenprodukte in dem nebenher gebildeten Anisol gelöst blieben. Nach dem Abnutschen, Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Wasser zeigte das Glykol den Schmp. 96° . Beim trocknen Erhitzen zersetzt es sich unter Abspaltung von Formaldehyd¹⁶⁾.

0.0822 g Sbst.: 0.2216 g CO_2 , 0.0486 g H_2O .

$C_{15}H_{16}O_3$. Ber. C 73.7, H 6.6. Gef. C 73.5, H 6.6.

Die Umwandlung des Glykols in den Aldehyd erfolgte beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren nur unter beträchtlicher Verharzung, sehr glatt hingegen und fast quantitativ beim Erhitzen mit Bisulfitleauge, wobei sich die Bisulfidverbindung des Aldehyds unmittelbar als dicke, krystalline Decke auf der Flüssigkeit abschied. Nach dem Waschen mit Äther wurde sie mit verd. Schwefelsäure zersetzt und der Aldehyd im Vakuum destilliert, Sdp. 198° bei 16 mm. Zähflüssiges Öl von angenehmem Geruch und starker Reduktionsfähigkeit.

0.1095 g Sbst.: 0.3192 g CO_2 , 0.061 g H_2O .

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.6, H 6.2. Gef. C 79.5, H 6.2.

Das in üblicher Weise dargestellte, leicht krystallisierende Semicarbazon schmilzt, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 175° .

0.0663 g Sbst.: 8.2 ccm N (11° , 765 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 14.8. Gef. N 14.8.

Ein Oxim konnte merkwürdigerweise überhaupt nicht gewonnen werden, ebenso wenig ein krystallinisches Phenyl-hydrazon.

Die Überführung des Methoxy-[diphenyl-acetaldehyds] in 1-Phenyl-cumaron wurde erreicht, als 5 g des Aldehyds, gelöst in 25 ccm Eisessig, mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure von 48% im Ölbade auf 150° erhitzt wurden. Nachdem die plötzlich unter Aufperlen einsetzende Reaktion beendet war, wurde stark mit Wasser verdünnt, filtriert und das auf dem Filter hinterbleibende Öl mit Äther ausgezogen. Bei der Destillation erstarrte die bei 10 mm Druck um 200° übergehende Hauptfraktion; sie wurde abgepreßt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 120° . Die gelbgrüne charakteristische Färbung mit konz. Schwefelsäure, die Krystallform und die Mischprobe bestätigten das Vorliegen des 1-Phenyl-cumarons.

o-Methoxy-[diphenyl-monochlor-äthylen]: Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (1 Mol.) auf den Aldehyd in Tetrachlorkohlenstoff entsteht unter Salzsäure-Abgabe aus dem intermediär auftretenden Dichlorid das ölige Chlor-äthylen $C_6H_5(C_6H_4.OCH_3)C:CHCl$, das bei der Destillation unter 11 mm Druck bei 190° übergeht.

0.2172 g Sbst.: 0.1267 g AgCl.

$C_{16}H_{13}OCl$. Ber. Cl 14.5. Gef. Cl 14.4.

10 g des Chlor-äthylens wurden mit überschüssigem Na-Äthylat in absol.-alkohol. Lösung 8 Stdn. im Autoklaven auf 200° erhitzt, sodann mit Wasser versetzt und nach dem Verjagen des Alkohols mit Äther ausgezogen. Bei der Destillation unter 14 mm Druck ging bei ca. 210° eine alsbald erstarrende Fraktion über, die, auf Ton abgepreßt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert, sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als mit dem obigen 1-Phenyl-cumaron identisch erwies.

¹⁶⁾ B. 39, 2293 [1906].

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel eine alsbald krystallisierende Substanz aus, die, aus Ligroin umkrystallisiert, sich in zwei verschiedene Anteile scheiden ließ. Diese ließen sich nur mechanisch trennen und bildeten teils kompakte Körner vom Schmp. 114°, teils feine Drusen vom Schmp. 88°. Ihre Menge war außerordentlich gering. Die bei 114° schmelzenden Krystalle waren unlöslich in Soda und Ammoniak, löslich in Natronlauge mit schwach gelber Farbe. Die Mikroanalysen ergaben C=79.2 und 79.4%, H=4.9 und 5.1%, Werte, die annähernd auf den erwarteten *o*-Oxy-[diphenyl-vinyl-äther], $(C_6H_5)(C_6H_4.OH)C:CH(O_2C_2H_5)$, paßten, für den sich berechneten C=80.00 und H=6.6. Zu einer Untersuchung reichte die Menge, trotz mehrfacher Wiederholung des Verfahrens, nicht aus, ebensowenig bei der anderen Substanz, die, in Soda und Ammoniak löslich war, also Säurecharakter zeigte und bei der Mikroanalyse ergab C=68.8% und H=6.3%.

o-Methoxy-[diphenyl-acetaldehyd] und alkoholische Kalilauge: 5 g des Aldehyds wurden mit überschüssiger alkohol. Kalilauge 5 Stdn. im Ölbad im Autoklaven auf 180—200° erhitzt; nach dem Verdampfen des Alkohols schied sich auf Zusatz von Wasser ein Öl ab, das mit Wasserdämpfen als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm süßlichem Geruch überging. Am nächsten Tage war es zu großen, keilförmigen Krystallen vom Schmp. 27—29° erstarrt, die aus verd. Alkohol in Form langer, weißer Nadeln vom Schmp. 30° erhalten wurden. Die in Aceton-Lösung gegen Permanganat vollkommen gesättigte Substanz erwies sich nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung (in siedendem Benzol) als *o*-Methoxy-diphenylmethan.

9.952 mg Sbst.: 31.019 mg CO₂, 6.35 mg H₂O. — 0.2471 g Sbst. in 15.11 g Benzol: Sdp.-Erhöhung 0.23°.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.9, H 7.1, Mol.-Gew. 198. Gef. C 85.0, H 7.1, Mol.-Gew. 189.8.

Aus der alkalischen Mutterlauge fiel beim Ansäuern nichts mehr aus. Wurde das Methoxy-diphenylmethan in der schon beschriebenen Weise 5 Stdn. mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 150° im Ölbad erhitzt, so war das entstandene Produkt restlos zu alkali-löslichem *o*-Oxy-diphenylmethan entalkyliert, das mit Wasserdämpfen abdestilliert und durch Vakuum-Destillation gereinigt wurde. Sdp.₁₃ 175°, Schmp. 15°.

37.984 mg Sbst.: 117.70 mg CO₂, 22.439 mg H₂O.

C₁₃H₁₂O. Ber. C 84.78, H 6.52. Gef. C 84.5, H 6.6.

Beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali wurde der obige Methyläther vom Schmp. 30° zurückerhalten, bei mehrstündigem Erhitzen mit der berechneten Menge Phenylcyanat im siedenden Wasserbad im Rohr entstand das zugehörige Phenyl-urethan, das aus Benzol umkrystallisiert den Schmp. 115° zeigte.

0.3842 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 748 mm).

C₂₀H₁₇O₂N. Ber. N 4.6. Gef. N 4.4.

Genau das gleiche *o*-Methoxy-diphenylurethan erhielten wir bei der Reduktion von *o*-Methoxy-benzophenon nach Clemmensen.

Die Oxydation des *o*-Methoxy-[diphenyl-acetaldehyds] zur *o*-Methoxy-[diphenyl-essigsäure] gelang sehr unvollkommen bei der Einwirkung von 30-proz. Wasserstoffsperoxyd auf die Eisessig-Lösung des Aldehyds; gute Ausbeuten erhielten wir erst, als wir den Aldehyd und Permanganat in Aceton lösten und die Aceton-Lösung des Oxydationsmittels unter Eiskühlung auf die des Aldehyds zur Einwirkung brachten, nachdem wir noch die für die Säure berechnete Menge Kaliumcarbonat hinzugesetzt hatten.

Der Braunstein wurde abgesogen, mit Aceton gewaschen und dann mit heißem Wasser ausgezogen; beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fiel die *o*-Methoxy-diphenyl-

essigsäure aus, die aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert, bei 125° schmolz. Die Säure wurde gleichzeitig von Hrn. cand. chem. Grund gewonnen durch Aufspaltung des schon bekannten *o*-Oxy-diphenylessigsäure-lactons und nachfolgende Methylierung mittels Dimethylsulfats. Beide Präparate waren identisch.

0.1259 g Sbst.: 0.3413 g CO₂, 0.0702 g H₂O (Analyse des Hrn. Grund).

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.3, H 5.8. Gef. C 73.96, H 6.09.

Die Reduktion des *o*-Methoxy-[diphenyl-acetaldehyds] zum *o*-Methoxy-[diphenyl-äthylalkohol] gelang uns nur, indem wir den Aldehyd in feuchter ätherischer Lösung mit Al-Amalgam behandelten. Nach dem Abfiltrieren und Abdestillieren des Äthers waren durch Bisulfit nur noch Spuren des Aldehyds nachweisbar; bei der Destillation ging der Alkohol unter 30 mm Druck bei 220° als farbloses, sehr zähflüssiges Öl über.

0.1559 g Sbst.: 0.4516 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 78.9, H 7.0. Gef. C 79.0, H 6.8.

Das Phenyl-urethan des Alkohols entstand leicht beim Erwärmen mit Phenylcyanal im Rohr auf 100° während 8 Stdn. Aus Ligroin umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 107°.

13.661 mg Sbst.: 0.51 ccm N (24°, 763 mm).

C₂₂H₂₁O₃N. Ber. N 4.0. Gef. N 4.2.

Das Benzoat des Alkohols, durch 2-stdg. Erwärmen mit Benzoylchlorid in Pyridin dargestellt, schmolz, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 98°.

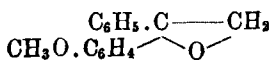
0.1155 g Sbst.: 0.3368 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₃. Ber. C 79.5, H 5.8.

Zur Überführung des Methoxy-diphenylalkohols in 2-Phenyl-cumaran wurde er 2 Stdn. mit Bromwasserstoff-Eisessig im Ölbad auf 150° erhitzt; danach wurde mit Wasser verdünnt und mit Wasserdämpfen destilliert, wobei ein farbloses Öl übergang, das nach dem Impfen mit einer Spur reinen 2-Phenyl-cumarans erstarrte und dann den richtigen Schmp. 39° zeigte. Die Ausbeute war wegen starker Verharzung nur gering; aus den harzigen Rückständen der Wasserdampf-Destillation war kein krystallisierbares Produkt mehr zu erhalten.

asymm. o-Methoxy-[diphenyl-äthylenoxyd].

Die bei der Darstellung des Methoxy-diphenyl-äthylenglykols erhaltenen Rückstände (s. o.) wurden zunächst mit Wasserdämpfen behandelt, wobei Anisol übergang, und sodann im Vakuum destilliert. Der größte Teil dieser gelben, zähen Masse blieb dabei als hartes Pech im Kolben zurück; von den aufgefangenen drei Fraktionen siedete die erste zwischen 130 und 140°, die zweite um 175°, die dritte von 185—200° bei 16 mm Druck. Fraktion I erstarrte bald und erwies sich als unverändertes Benzoyl-carbinol, Fraktion II krystallisierte nach 24 Stdn. ebenfalls fast restlos, wurde auf Ton abgepreßt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 89°, aus Eisessig Schmp. 90° (kompakte Krystalle). Das Produkt war alkali-unlöslich, beständig gegen Permanganat und zeigte keine Aldehyd-Eigenschaften; beim Kochen mit Bisulfit und verd. Säuren blieb es unverändert, aber beim Erhitzen mit schwacher Salzsäure im Rohr auf 180° wurde es in den *o*-Methoxy-diphenyl-acetaldehyd umgelagert. Nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung lag das mit dem Aldehyd isomere Äthylenoxyd der nebenstehenden Formel vor.



0.1606 g Sbst.: 0.4688 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.3450 g Sbst. in 16.45 g Benzol, Sdp.-Erhöhung 0.25°.

C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.6, H 6.2, Mol.-Gew. 226. Gef. C 79.6, H 6.5, Mol.-Gew. 223.9.

Die dritte Fraktion enthielt *o*-Methoxy-diphenylacetaldehyd, der sich durch Bisulfit abscheiden und als Semicarbazon identifizieren ließ. Er verdankt seine Entstehung vermutlich einer Umlagerung des Äthylenoxyds bei der Destillation.

Rostock, im Oktober 1923.

5. W. Manchot und F. Oberhauser: Bromometrische Bestimmung von Ammoniak, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und Chromaten.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1923.)

In einer an anderer Stelle erschienenen Mitteilung¹⁾ haben wir die Möglichkeit behandelt, jodometrische Bestimmungen durch bromometrische zu ersetzen. Hierbei benutzen wir als Grundlage die direkte Titration von freiem Brom mit arseniger Säure unter Ausschaltung jedes Jodgebrauches. Dieses einfache und übersichtliche Prinzip läßt sich wohl so ziemlich auf jeden Brom liefernden oder Brom verbrauchenden Vorgang anwenden, sofern er quantitativ verläuft und nicht besondere Schwierigkeiten im Einzelfalle auftreten. Die Brom liefernden Reaktionen stehen hierbei zunächst im Vordergrund des Interesses. Die Brom verbrauchenden Bestimmungen lassen sich oft (jedoch nicht alle und nicht überall gleich gut) auch mit Bromat durchführen, wobei sie bisher meistens mit Jodometrie kombiniert wurden. Übrigens ist es nicht ganz dasselbe, wie vielfach angenommen wird, ob man mit Bromsäure + Bromkalium + Säure oder direkt mit freiem Brom arbeitet. Freies Brom wirkt meist glatter und schneller mit schärferen Umschlägen. Auch ist es billiger als Bromat. Eine bekannte Menge von freiem Brom läßt sich auch durch die genaue und glatte Umsetzung von Permanganat mit angesäuertem Bromkalium erhalten. Über das nächste Ziel unserer Versuche, die Jodersparnis, hinaus gibt es Anwendungen, bei welchen das stärkere Reaktionsvermögen des Broms im Vergleich zum Jod ausgenutzt wird.

Im Folgenden sollen den früher beschriebenen Bestimmungen von Ozon, Permanganat, Chlorkalk u. a. noch einige hinzugefügt werden, welche ein allgemeineres Interesse haben dürften. Wegen der Einzelheiten verweisen wir auf die früheren Mitteilungen.

Neben der Lösung von Brom in ca. 20-proz. Salzsäure hat sich eine Lösung in ca. $\frac{n}{1}$ -KBr bewährt, welche zugleich noch haltbarer ist. Übrigens macht es ja keine Mühe, wenn man ohnehin mit Brom- und Arsenlösungen arbeitet, auch ihr Verhältnis zueinander ab und zu nachzuprüfen. Statt des neutralen Natriumarsenits benutzen wir neuerdings auch eine salzsaure Arseniklösung, weil ja doch meistens in salzsaurer Lösung titriert wird.

Ammoniak.

Die bromometrische Bestimmung der Ammoniumsalze bietet den Vorteil, daß das Abdestillieren des Ammoniaks überflüssig wird, sofern nicht störende Beimengungen zugegen sind. Man versetzt eine abgemessene Menge 0.1—0.2-n. Bromlösung in $\frac{n}{1}$ -KBr mit ungefähr reichlich dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge von etwa halbnormaler Natron-

¹⁾ Z. a. Ch. 130, 161 [1923].