

α -Methyl- β -keto- α,β -dihydrochinoxalin- γ -carbonsäure-
methyramid, $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagup \\ N(CH_3) \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} C.CO.NH.CH_3$

1.2 g Methyl-*o*-phenylendiamin und 1.7 g Methyl-alloxan werden in absolut-alkoholischer Lösung vereinigt. Die Lösung bleibt auch bei längerem Stehen klar; sie wird deshalb am Kühler gekocht, bis die zunächst aufgetretene rothe Färbung in gelb umgeschlagen ist. Hierauf wird im Vacuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig Aceton angerieben. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf Thon abgesaugt und aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umgelöst. Lange, gelbe Nadeln, Schmp. 166°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Aether und Ligroin, Schwefelsäure löst mit kirschrother Farbe.

0.2175 g Sbst.: 0.4834 g CO₂, 0.1024 g H₂O. — 0.1074 g Sbst.: 18.2 ccm N (26°, 758 mm).

C₁₁H₁₁N₃O₂. Ber. C 60.83, H 5.07, N 19.36.

Gef. » 60.61, » 5.27, » 19.32.

Beim Kochen der Verbindung mit Alkalilauge entsteht α Methyl- β -keto- α,β -dihydrochinoxalin- γ -carbonsäure (Schmp. 174°).

Dasselbe Methyramid entsteht, wenn die absolut-alkoholische Lösung von 3 g Methyl-*o*-phenylendiamin und 5.0 g Dimethyl-alloxan gekocht wird. Die Isolirung geschieht in der oben beschriebenen Weise. Das Product zeigt den Schmp. 166°, eine Mischprobe mit dem aus Monomethylalloxan erhaltenen Product schmilzt bei derselben Temperatur.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

195. Oskar Blank und Hermann Finkenbeiner:
Methylalkohol-Bestimmung in Formaldehyd-Lösungen mittels
Chromsäure.

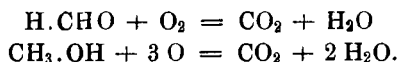
(Eingegangen am 22. März 1906.)

Die im Handel vorkommenden Formaldehyd-Lösungen von etwa 40 pCt. enthalten meist 12—18 pCt. Methylalkohol, welcher aus der Fabrication stammt und den Zweck hat, die Lösungen namentlich in Winterkälte klar zu erhalten und Ausscheidung zu verhüten. Allerdings werden Formaldehyd-Lösungen von etwa 40 pCt. selbst mit einem Gehalt von etwa 18 pCt. Methylalkohol bei andauernder, strenger

Kälte trübe, klären sich aber bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wieder vollständig.

Es ist nun von Wichtigkeit, den Methylalkohol-Gehalt rasch und zuverlässig bestimmen zu können. Seit 7 Jahren haben wir ein Verfahren in Gebrauch, welches unter der Voraussetzung, dass die zu untersuchende Lösung nur Formaldehyd, Methylalkohol und Wasser (eventuell Spuren von Ameisensäure) enthält, sehr genaue Resultate ergibt. Die Ausführung geschieht folgendermaassen:

1 g der zu prüfenden Formaldehyd-Lösung wird in einem kleinen, offenen Wägegläschen abgewogen und in ein Gemisch von 50 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Chromsäure-Lösung (66.86 g Chromsäure im L) und 20 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure von 98 pCt. eingetragen. Nach etwa 12 Stdn. langem Stehenlassen ¹⁾ wird die Flüssigkeit zu 1 L verdünnt; hierauf werden 50 ccm der verdünnten Lösung mit einem Körnchen Kaliumjodid versetzt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung zurücktitrirt.



Berechnung (unter der Voraussetzung, dass genau 1 g Formaldehyd abgewogen wurde): Angewandter Sauerstoff: 0.8 g, übrig gebliebener Sauerstoff nach der Reaction: 0.016 g mal Anzahl verbrauchter ccm Thiosulfatlösung. Differenz = verbrauchter Sauerstoff im Ganzen = a.

$$\begin{aligned} \text{Zur Oxydation von Formaldehyd verbrauchter Sauerstoff: } & \frac{32 \cdot \frac{\text{pCt. Gehalt}}{100}}{30} \\ = \text{b. Zur Oxydation von Methylalkohol verbrauchter Sauerstoff: } & a - b. \\ \text{pCt. Methylalkohol} &= \frac{32(a-b) \cdot 100}{48}. \end{aligned}$$

Beispiel: Zu einer 20-procentigen Lösung von methylalkohol-freiem Formaldehyd wurden 7.5 pCt. Methylalkohol hinzugefügt.

Gefunden: a) 7.65 pCt. Methylalkohol,
b) 7.65 » »

Berlin, Laboratorium der chemischen Fabrik von Hugo Blank.

¹⁾ Anmerkung: Will man die Analyse rascher ausführen, so kann man, nachdem die erste heftige Reaction vorüber ist, auf freiem Feuer erhitzen, darf aber nicht mehr als $\frac{1}{3}$ des Volums der Flüssigkeit verdampfen, weil sonst die Chromsäure zersetzt würde, und muss dann sofort auf 1 L auffüllen.

Die Analyse nimmt so etwa 1—1½ Stdn. in Anspruch.