

produkt ausfällen, das durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird.

Glatt erfolgt die Bromierung in Chloroformlösung.

5 g des Ketons werden in 50 ccm Chloroform gelöst und tropfenweise mit 2.7 g Brom in 20 ccm Chloroform versetzt. Die Reaktion setzt sofort ein. Das Chloroform wird verdampft und der salzige Rückstand in Soda aufgeschwemmt und mit Äther die Base aufgenommen. Sie erscheint daraus in festen Krusten, aus Alkohol in hübschen gelblichen Nadeln vom Schmp. 161—162°.

8.53 mg Sbst.: 19.095 mg CO₂, 4.305 mg H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 0.0750 g AgBr.

C₁₉H₂₁ON₂Br. Ber. C 60.9, H 5.9, Br 21.4.

Gef. » 61.0, » 5.7, » 21.7.

Die Ausbeute ist sehr gut. Brom-cinchotinon ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

104. Friedrich L. Hahn: Über ein Fällungsreagens auf salpetrige Säure¹⁾.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität, Institut des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. April 1917.)

Bei der Guaninsynthese nach W. Traube²⁾ wird als Zwischenprodukt aus einem Salz des 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidins und Natriumnitrit in geringem Überschuß das 2.4-Diamino-5-nitroso-6-oxy-pyrimidin dargestellt. Es ist mir dabei aufgefallen, daß die Ausbeute stets die theoretische ist und die Mutterlauge völlig farblos abläuft, obwohl die Verbindung selbst eine kräftige Erdbeerfarbe zeigt. Dies ließ auf eine äußerst geringe Löslichkeit der Verbindung schließen.

¹⁾ Die Beobachtungen, die zu dieser Arbeit führten, wurden schon anfangs 1913 im I. Chemischen Institut der Universität Berlin gemacht und konnten aus äußeren Gründen nicht weiter verfolgt werden. Da die Untersuchung jetzt voraussichtlich wieder längere Zeit nicht wird fortgeführt werden können, veröffentlichte ich die bisher gewonnenen Ergebnisse, obwohl sie noch lückenhaft sind. Es würde mich freuen, wenn einer der Fachgenossen die Versuche fortsetzen wollte.

²⁾ B. 46, 3889 [1913]; 33, 1371 [1900].

Da sie sich sehr leicht bildet, lag es nahe, zu versuchen, ob sich nicht umgekehrt durch überschüssiges Pyrimidinsalz salpetrige Säure quantitativ würde ausfällen lassen. Ein derartiges Verfahren konnte nach zwei Richtungen hin einen großen Fortschritt für die Analyse bedeuten: erstens als einfache quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure durch ein spezifisches, nicht auf der Reduktionswirkung beruhendes Reagens, vor allem aber auch als Möglichkeit, salpetrige Säure aus Lösungen zu entfernen, um dann auf Salpetersäure prüfen zu können. Bekanntlich leiden alle bis jetzt bekannten Verfahren zur Zerstörung der salpetrigen Säure an dem Übelstand, daß sich dabei stets merklige Mengen Salpetersäure bilden, so daß man immer eine positive Nitratreaktion erhält.

Die Versuche, den Niederschlag der Nitrosoverbindung zu einer gewichtsanalytischen Bestimmung zu verwenden, haben bis jetzt kein brauchbares Ergebnis geliefert. Er läßt sich zwar im Gooch-Tiegel bei 120—140° sehr gut zum konstanten Gewicht bringen und zersetzt sich erst bei weit höherer Temperatur, scheint aber aus der Lösung andere Stoffe mitzureißen und festzuhalten, denn die Ergebnisse fielen stets zu hoch und dabei schwankend aus (0.4 bis über 2% zuviel). Ob durch größere Verdünnung beim Fällern, stärkeren Säurezusatz u. s. w. sich dies vermeiden läßt, wäre noch festzustellen.

Dagegen kann jetzt schon als sicher gelten, daß sich das Reagens vorzüglich eignet, um salpetrige Säure aus Lösungen zu entfernen, so daß man im Filtrat die Salpetersäure nachweisen und auch quantitativ durch Fällung mit Nitron bestimmen kann.

Die Empfindlichkeit des Salpetersäure-Nachweises mit Ferrosulfat (ca. 0.01 mg NO_3' in 1 ccm) und die wesentlich größere der Diphenylamin-Reaktion werden durch Anwesenheit des Reagens nicht beeinflusst.

Eine durch Umsetzung von 0.6 g Silbernitrit mit 0.3 g Kaliumchlorid in etwa 10 ccm Wasser hergestellte Nitritlösung gab, nach Ausfällung der salpetrigen Säure, mit Ferrosulfat keine, mit Diphenylamin eine sehr schwache Reaktion, die etwa einem Gehalt von 0.00001—0.0001 mg KNO_3 in 1 ccm entsprach (siehe Beschreibung der Versuche).

Ob dies auf einem Gehalt des Silbernitrits an Nitrat zurückzuführen ist, oder ob sich derartige Spuren Nitrit der Fällung entziehen und dann diese Reaktion hervorrufen, würde nur durch eine Analyse des Silbernitrits festzustellen sein, die mit der Genauigkeit einer Atomgewichtsbestimmung ausgeführt werden müsste. Auch dann würde noch die Möglichkeit bestehen, daß sich bei der nachfolgenden Behandlung diese Spuren Nitrat gebildet haben.

Praktisch dürfte es genügen und einen wesentlichen Fortschritt bedeuten, daß man jetzt schnell und sicher feststellen kann, ob eine gegebene Menge Nitrit mehr oder weniger als 0.01 mg NO_3' enthält.

Versuche.

Das Reagens, 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidin, wurde nach der von Traube (l. c.) gegebenen Vorschrift hergestellt. Zum Nachweis der salpetrigen Säure kann das unmittelbar entstehende, in der Kälte ziemlich schwer lösliche Sulfat verwendet werden und zwar in gesättigter Lösung oder, wenn größere Mengen abzuscheiden sind, in festem Zustand. Es hat sogar den Vorteil, daß man bei unbekannten Mengen einen größeren Überschuß anwenden kann und doch nur wenig fremde Substanz in die Lösung bekommt, weil sich beim Erkalten das meiste wieder ausscheidet. Will man konzentriertere Lösungen haben, so stellt man aus dem Sulfat durch Umsetzung mit der berechneten Menge Natronlauge oder Ammoniak die freie Base her und löst diese zum Gebrauch in Salzsäure; ein Überschuß an Salzsäure schadet nicht. Die Base und ihre Salze sind fest unbegrenzt haltbar: Lösungen der Salze zersetzen sich allmählich und werden unbrauchbar.

Empfindlichkeit.

Die Empfindlichkeit ist wesentlich geringer als die der Diazo-reaktion; es scheint aber die Grenze des Nachweises sehr scharf zu sein, so daß sich die Reaktion vielleicht zur kolorimetrischen Bestimmung etwas größerer Mengen von salpetriger Säure eignen wird.

Es gaben einige ccm Lösung im Reagensglas mit einigen Tropfen einer Lösung des Chlorhydrats versetzt bei Anwesenheit von:

$\frac{1}{20}$ mg NO_3' in 1 ccm starken Niederschlag,	.
$\frac{1}{20}$ » » » 1 » schwachen Niederschlag,	
$\frac{1}{40}$ » » » 1 » starke Färbung,	
$\frac{1}{60}$ » » » 1 » schwache Färbung,	
$\frac{1}{80}$ » » » 1 » keine deutliche Färbung mehr.	

200 ccm Lösung von $\frac{1}{100}$ mg in 1 ccm im Schüttelzylinder mit dem Reagens versetzt noch deutliche Rotfärbung.

Nachweis von NO_3' neben NO_2' .

Es wurde zunächst untersucht, wie ein Gehalt einer Lösung an dem Reagens die Empfindlichkeit des Salpetersäure-Nachweises beeinflusst.

Eine Lösung von 0.05 mg $\text{KNO}_3 = 0.03 \text{ NO}_3$ in 1 ccm gab mit Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure noch deutliche und sichere Reaktion, eine halb so starke nur noch unsicher. Daran wurde nichts geändert, als die Lösung mit dem Sulfat des Pyrimidins gekocht und nach dem Erkalten vom Ungelösten abfiltriert wurde.

Die Empfindlichkeit der Diphenylamin-Reaktion ist wesentlich größer, besonders bei Anwesenheit von Chloriden.

1 ccm Lösung, enthaltend 0.0001 mg KNO_3 , 2 Tropfen 36-prozentige Salzsäure, 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure, wurden gemischt, abgekühlt und mit etwas Diphenylamin-Reagens unterschichtet. Es trat noch starke Blaufärbung ein. Bei noch geringerem Gehalt wird die Probe, wie schon bekannt, sehr

abhängig von kleinen Schwankungen in der Konzentration der Schwefelsäure, dem Gehalt an HCl und ähnlichen nicht bestimmaren Einflüssen, so daß die Stärke der Färbung kein Maß für die Menge der anwesenden Salpetersäure bildet.

Auch hierbei zeigte sich keine Änderung, wenn die Lösung vorher mit dem Sulfat des Pyrimidins gesättigt wurde.

Es wurde nun reinstes Natriumnitrit mit Silbernitrat gefällt und das Silbernitrit zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. 0.6 g davon wurden dann mit 0.3 g Kaliumchlorid in wenig Wasser aufgekocht und die Lösung abfiltriert. Durch Zugabe von festem Pyrimidinsulfat und Erwärmen bis zum Kochen wurde nun die salpetrige Säure gefällt, die Fällung durch Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure vervollständigt und dann abgekühlt. Das Filtrat reagierte nicht mit Ferrosulfat, enthielt also sicher weniger als 0.03 mg NO_3' in 1 ccm, da der Versuch mehrfach wiederholt wurde und nie eine Spur einer Färbung beobachtet werden konnte, wohl sogar weniger als 0.01 mg. Wurde jedoch 1 Tropfen einer normalen Nitratlösung zugegeben, so trat die Braunfärbung sehr deutlich auf.

Mit Diphenylamin gab das Filtrat in der oben beschriebenen Ausführung Färbungen von wechselnder Stärke, wie sie etwa einen Gehalt von 0.00001—0.0001 mg KNO_3 in 1 ccm entsprechen.

105. Hermann Großmann und Julie Mannheim: Zur Kenntnis des α -Benzil-dioxims.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. März 1917.)

Das α -Benzildioxim ist durch die Untersuchungen von Atack¹⁾ unter die analytischen Fällungsmittel eingereiht worden. Nach den Angaben dieses Autors läßt sich diese zur Abscheidung und Trennung des Nickels sehr gut verwendbare Verbindung folgendermaßen gewinnen:

10 g Benzil werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und dann mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 8 g salzsaurem Hydroxylamin 6 Std. lang gekocht. Das ausfallende Dioxim wird dann zuerst mit heißem Wasser und schließlich mit wenig Äthylalkohol gewaschen. Das aus Aceton umkrystallisierte reine Produkt schmilzt scharf bei 237°.

¹⁾ Ch. Z. 37, 773 [1913].