

abhängig von kleinen Schwankungen in der Konzentration der Schwefelsäure, dem Gehalt an HCl und ähnlichen nicht bestimmbarcn 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].

Dieses Verfahren lieferte aber nur sehr geringe und auch äußerlich wenig befriedigende Ausbeuten. Infolgedessen wurde das Dioxim nach der älteren, allerdings weit umständlicheren Methode von Goldschmidt und V. Meyer¹⁾ hergestellt, die jedoch bessere Resultate gab.

Diese Methode geht vom Benzilmonoxim aus, das aber aus Benzil erst auf folgende Weise hergestellt werden mußte:

Man fügt zu 10 Tln. Benzil, gelöst in 300 Tln. Alkohol, eine Lösung in wenig Wasser von 3 Tln. salzsaurem Hydroxylamin und 4 Tln. Ätznatron und läßt einige Stunden stehen, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser versetzt, kein Öl mehr abscheidet. Dann gießt man in viel Wasser, filtriert und läßt das angesäuerte Filtrat in der Kälte stehen. Das auf diese Weise erhaltene Benzilmonoxim wird nun in wenig Methylalkohol gelöst, mit gepulvertem, salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen HCl versetzt und die Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Ungefähr alle zwei Stunden filtriert man das gefällte α -Benzildioxim ab und erhitzt das Filtrat von neuem mit etwas salzsaurem Hydroxylamin. Nach wiederholtem Filtrieren und Erhitzen mit NH_3O , HCl erhält man eine Ausbeute von 48 %. Das erhaltene Produkt ist nach kurzem Auswaschen mit verdünntem Alkohol rein und bildet glänzende, weiße Blättchen.

Es wurde nun versucht, die Atacksche Methode der Goldschmidt-V. Meyerschen analog umzuändern, indem man auch vom Benzil ausging, es in wenig Methylalkohol löste, mit einem Überschuß von gepulvertem NH_3O , HCl und einem Tropfen HCl versetzte und die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzte. Nach Verlauf von 2—3 Stdn. wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat von neuem mit NH_3O , HCl erhitzt. Das Produkt war nach kurzem Auswaschen mit verdünntem Alkohol rein, zeigte den Schmelzpunkt von 237° und gab mit Ni-Salzen die charakteristische gelbrote Fällung. Nach dieser Methode erhält man Ausbeuten von 65—74 %. Was die ursprüngliche Atacksche Darstellungsmethode so ungünstig beeinflusst, ist augenscheinlich das Wasser, welches durch das Auflösen des salzsauren Hydroxylamins hinzukommt.

Da eine Nachprüfung der Atackschen Versuche bisher noch nicht erfolgt war, haben wir uns dieser Aufgabe, und zwar mit bestem Erfolg, unterzogen.

Bei der quantitativen Fällung des Nickels mit α -Benzildioxim fügt man 150 ccm heiß gesättigter alkoholischer Lösung auf je 0.01 g Ni hinzu (mehr als 0.025 g Ni sollen nicht vorhanden sein), macht schwach ammoniakalisch, erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbade, filtriert durch einen G-Tiegel, wäscht mit heißem Alkohol und trocknet bei 110 — 120° . Die Temperatur des Trocken-

¹⁾ B. 16, 1616 [1883].

schränkes kann bis auf 180° gesteigert werden, ohne daß der Niederschlag an Gewicht verlore. Will man am Lösungsmittel sparen, so löst man die entsprechende Menge des α -Benzildioxims (0.08–0.1 g auf 0.01 g Ni) in Aceton, in welchem es leichter löslich ist als in Alkohol. Das geeignetste Lösungsmittel für das Reagens ist Pyridin-Alkohol; da in diesem aber auch das Ni-Benzildioxim löslich ist, so kann es für die quantitative Analyse nicht verwendet werden. Das Ni-Benzildioxim enthält 10.93 % Ni. Die Analyse reiner Ni-Salze mit α -Benzildioxim ergab folgende Resultate:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	2 cm	2 cm	2 cm
Ni-Benzildioxim	0.1080 g	0.1043 g	0.1072 g
Ni gef.	0.0118 »	0.0114 »	0.0117 »
Ni ber.	0.0116 »	0.0116 g	0.0116 »
α -Benzildioxim	150 ccm heiß gesätt. alkoh. Lösung.	150 ccm heiß gesätt. alkoh. Lösung.	0.1 g Reagens in 50 ccm Ace- ton gelöst.

Zur Trennung des Nickels von anderen Metallen läßt sich, wie Atack ebenfalls schon kurz gezeigt hat, das α -Benzildioxim benutzen. Wir haben uns darauf beschränkt, die Trennungen vom Mangan, Zink und Magnesium zu wiederholen und zur Ergänzung auch einige neue Versuche zur Trennung des Kupfers und Nickels anzuschließen. Bei der Trennung des Nickels vom Zink und Magnesium genügt ein Zusatz von Chlorammonium, um diese beiden Metalle in Lösung zu halten. Mangan läßt sich am besten als komplexes Manganalkalicitrat bei Gegenwart von Hydrazinsulfat zur Verhinderung der Oxydation in Lösung halten. Die Brauchbarkeit der Trennungsmethoden zeigen die folgenden Analysenresultate:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	2 cm	2 cm	2 cm
Ni-Benzildioxim	0.1070 g	0.1086 g	0.1048 g
Ni gef.	0.0117 »	0.0118 »	0.0115 »
Ni ber.	0.0116 •	0.0116 »	0.0116 »
α -Benzildioxim	0.08 »	0.15 •	0.15 »
	0.3 g MgSO_4 ; 2 g NH_4Cl .	0.3 g ZnSO_4 ; 2 g NH_4Cl .	0.3 g $\text{MnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 2 g Citronensäure, 0.5 g Hydrazinsulfat.

Die Trennung des Kupfers und Nickels mit Hilfe von α -Benzildioxim bietet dagegen einige Schwierigkeiten.

Eine alkoholische Lösung von α -Benzildioxim gibt mit schwach ammoniakalischer CuSO_4 -Lösung einen schwarzen krystallinischen Niederschlag, der wahrscheinlich das Cu-Salz des Dioxims darstellt. Dieses Salz muß natürlich bei der Cu-Ni-Trennung durch Weinsäure in Lösung gehalten werden, was auch bei kleinen Cu-Mengen gelingt. 2 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (10 ccm = 0.058 g Ni) ergaben,

bei Anwesenheit von 2 ccm CuSO_4 -Lösung (Cu-Gehalt = 0.0126 g) und 0.5 g Seignettesalz, mit α -Benzildioxim gefällt, 0.1064 g Ni-Benzildioxim = 0.0116 g Ni, welcher Wert genau mit dem berechneten übereinstimmt. Bei Gegenwart größerer Cu-Mengen ist eine Cu-Ni-Trennung nach dieser Methode aber nicht durchführbar, auch nicht in schwach essigsaurer Lösung. Die Resultate für Nickel werden nämlich dann immer zu hoch, da Kupfer mit ausfällt.

Zusammenfassend läßt sich demnach sagen, daß der Nickel-Nachweis und die Bestimmung und Abtrennung kleiner Mengen von Nickel mit α -Benzildioxim, zu dessen Herstellung jetzt ein bequemes und nicht kostspieliges Verfahren vorliegt, durchaus zu empfehlen ist.

Bopfingen i. W., den 26. März 1917.

106. Emil Fischer und Max Bergmann:

Weitere Synthesen von Glucosiden mittels Acetobromglucose und Chinolin. Derivate von Menthol und Resorcin¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1917.)

Wie kürzlich gezeigt wurde, entstehen beim Erhitzen von Acetobromglucose, Phenol und Chinolin in annähernd gleicher Menge die Tetracetylverbindungen des bekannten β -Phenolglucosids und der früher vergeblich gesuchten α -Verbindung. Wie damals schon bemerkt wurde, läßt sich das Verfahren auch übertragen auf die hydroaromatischen Alkohole, zum Beispiel das Menthol, und es ist dadurch gelungen, das bisher unbekannte α -Mentholglucosid auf recht einfache Weise darzustellen. Die nähere Untersuchung des Vorganges hat gezeigt, daß neben den Tetracetylverbindungen der beiden isomeren Glucoside auch ihre Triacetylderivate entstehen, die sich durch passende Krystallisation im reinen Zustand abscheiden lassen. Bei ihrer Bildung muß eine Abspaltung von Acetyl aus der Acetobromglucose stattfinden, obschon mit möglichst wasserfreien Materialien gearbeitet wird. Das erklärt sich durch die allgemein sehr leichte Spaltung solcher Acetate. Selbstverständlich kann diese sekundäre Reaktion auch weiter gehen bis zur Bildung von Di- und Monoacetaten der entsprechenden Glucoside, und wir glauben nicht fehlzugehen in der Annahme, daß derartige Körper in den nicht krystallisierbaren Nebenprodukten des Prozesses enthalten

¹⁾ Vergl. E. Fischer und Lukas v. Mechel, B. 49, 2813 [1916].