

Pyridin erhalten, aus welchem er in orangefarbigen Blättchen herauskommt. Bei Luft-Zutritt erhitzt, färbt sich der Kohlenwasserstoff dunkel, jedoch schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit, wenn er in ein evakuiertes Röhrchen eingeschlossen ist. Der Schmp., der mittels eines Thermo-Elements auf dem Schmp.-Block von Berl und Kullmann¹¹⁾ bestimmt wurde, lag bei 50°.

0.1461 g Sbst.: 0.5081 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 0.5256 g CO₂, 0.0642 g H₂O.

C₃₄H₂₀. Ber. C 95.29, H 4.71. Gef. C 94.88, 94.84, H 4.67, 4.75.

290. K. Ziegler und F. Dersch: Ein bedingt möglicher, bequemer Ersatz der Zerewitinooffschen Methode.

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

(Eingegangen am 4. Juni 1929.)

Zur Kennzeichnung einheitlicher Alkohole, Amine und ähnlicher Körper, die keinerlei Carbonyl- oder Estergruppen oder dergl. enthalten, haben wir uns in letzter Zeit öfters eines Verfahrens bedient, das für den mit der Behandlung alkalimetall-organischer Verbindungen Vertrauten sehr nahe liegt. Da es sicher gelegentlich auch von andern Fachgenossen mit Vorteil als Ersatz der umständlicheren Zerewitinooffschen Methode benutzt werden kann, sei es im folgenden kurz angedeutet.

Die intensiv gefärbten, löslichen alkalimetall-organischen Substanzen vom Typus des Triphenyl-methyl-natriums Schlenks oder des in neuester Zeit von uns viel verwandten Phenyl-isopropyl-kaliums, C₆H₅·(CH₃)₂C.K, das der eine von uns früher mit B. Schnell¹⁴⁾ zuerst hergestellt hat, sind in vielen Fällen der oben angedeuteten Art vorzüglich zur titrimetrischen Bestimmung des aktiven Wasserstoffs geeignet. Die Substanzen werden am besten direkt ohne Lösungsmittel in kleinen Stickstoff-Röhrchen abgewogen und dann unter gutem Rühren oder Schütteln mit der Lösung einer passenden, tief gefärbten, alkalimetall-organischen Substanz auf Farbigkeit titriert. Den Titer der Lösung bestimmt man vorher durch Zusatz eines gut getrockneten aliphatischen Bromids (wir verwenden meist *n*-Butylbromid) zu einer abgemessenen Menge der Lösung, Ausschütteln mit Wasser und Titration des Broms nach Volhard. Nur das direkt an Kohlenstoff gebundene Alkalimetall setzt sich momentan mit dem Bromid um. Notwendig ist das Vorhandensein einer sehr guten Stickstoff-Apparatur, wie sie heute wegen der mannigfachen Anwendungsmöglichkeiten eigentlich in jedem Institut vorhanden sein sollte.

Man kann auch indirekt analysieren, indem man einen Überschuß der alkalimetall-organischen Substanz und dann Bromalkyl zur Entfärbung zugibt. Nach der Behandlung mit Wasser wird wiederum das Brom nach Volhard bestimmt. Hieraus ergibt sich der unveränderte Überschuß der Titrierflüssigkeit und daraus die Menge des zersetzen Anteils. Dieses Verfahren ist meist etwas genauer, da es schneller arbeitet und weniger Gelegenheit zum Hineindiffundieren von Luft und Feuchtigkeit in das Stickstoff-

¹¹⁾ B. 60, 811 [1927].

¹⁴⁾ A. 437, 255 [1924]. — Eine ausführliche Beschreibung eines zweckmäßigen Herstellungsverfahrens erfolgt demnächst an anderer Stelle.

Röhrchen gegeben ist. Die Titrierflüssigkeit wird in größeren Stickstoff-Röhren mit angesetzter Bürette aufbewahrt, wie sie Schlenk²⁾ früher beschrieben hat, und wie sie der eine von uns in kurzem in etwas abgeänderter Form an anderer Stelle beschreiben wird.

Analytische Belege.

Triphenyl-carbinol, $C_{19}H_{15}OH$. — 0.3246, 0.2586 g Sbst.: 21.6, 16.8 ccm 0.06-n. Phenyl-isopropyl-kalium. Ber. OH 6.55. Gef. OH 6.6, 6.65.

Borneol, $C_{10}H_{17}OH$. — 0.0908, 0.0756 g Sbst.: 9.8 ccm (indirekt), 8.2 ccm (direkt) 0.06-n. Phenyl-isopropyl-kalium. Ber. OH 11.0. Gef. OH 11.1, 11.1.

1,3-Diphenyl-2-methyl-indenol-(3), $C_{21}H_{17}OH$. — 0.1261 g Sbst.: 7.2 ccm 0.06-n. Phenyl-isopropyl-kalium (direkt). Ber. OH 5.7. Gef. OH 5.8.

Im Hydrochinon setzt sich in der Kälte nur eine OH-Gruppe um, offenbar deshalb, weil die Monokaliumverbindung als sehr schwer löslicher Niederschlag ausfällt.

Das Methyl-glykosid ist in der Kälte wegen zu geringer Löslichkeit überhaupt nicht zur Umsetzung zu bringen.

Anilin (frisch destilliert). — 0.1139, 0.1208 g Sbst.: 25.7, 27.4 ccm 0.056-n. Phenyl-isopropyl-kalium (indirekt).

$C_6H_5N \cdot H$. Ber. H 1.08. Gef. H 1.28, 1.27.

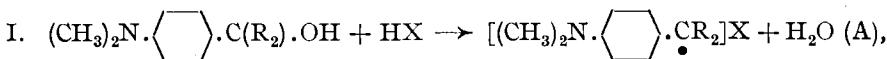
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2N \cdot H$. — 0.1076, 0.0927 g Sbst.: 11.7 ccm (direkt), 9.4 ccm (indirekt) 0.056-n. Phenyl-isopropyl-kalium. Ber. H 0.6. Gef. H 0.62, 0.58.

291. W. Dilthey und R. Dinklage: Zur Formulierung der Farbsalze. Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, VII.).

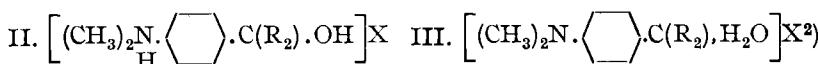
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 22. Mai 1929.)

In neuerer Zeit mehren sich die Versuche, einfache Farbsalze, wie Malachitgrün, Krystallviolett etc., mit Hilfe des Lösungsmittels — in den meisten Fällen Wasser — zu formulieren. Man stützt sich hierbei auf die Tatsache, daß viele Farbsalze mit Wasser krystallisieren, welches oft nicht ohne Zerstörung des Moleküls entfernt werden kann. Es wird also z. B. das folgende Schema:



nach welchem bei der Farbsalz-Bildung zwischen Carbinol-Base und Säure ein Molekül Wasser austritt, angezweifelt und dafür angenommen, daß das echte Farbsalz im Gegensatz zu dem allerseits als farblos betrachteten isomeren Ammoniumsalz II auch ein Aquo-carboniumsalz III sein könnte,



²⁾ Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 974. ¹⁾ VI. Mitteilung: B. **61**, 963 [1928].

²⁾ E. Fierz und H. Köchlin, Helv. chim. Acta **1**, 211 [1918].

³⁾ Lifschitz und Girbes, B. **61**, 1482 [1928]; vergl. auch A. Recsei, B. **60**, 2382 [1927].