

Di-(p-dimethylamino-benzal)-derivat (XXVIII). 20 mg Dimethyl-anthrazolin (XXVI) wurden mit 60 mg p-Dimethylamino-benzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin eine Stunde auf 120—130° erhitzt. Das entstandene rote Krystallpulver wurde zweimal mit Alkohol ausgekocht und dann aus kochendem Anisol umkrystallisiert. Rote Kryställchen, die bei etwa 340° verkohlen, ohne zu schmelzen; unter der Quarzlampe leuchten sie rot auf.

2,800 mg Subst. gaben 8,405 mg CO<sub>2</sub> und 1,805 mg H<sub>2</sub>O

3,093 mg Subst. gaben 0,321 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17,5°, 748 mm)

C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 81,65	H 6,43	N 11,92%
	Gef. „ 81,87	„ 7,16	„ 12,01%

#### 2,6-Diphenyl-1,5-anthrazolin (XXIX)

(2,6-Diphenyl-lin.p-benzo-dipyridin).

0,5 g Sulfamid (XXI) wurden mit 5 cm<sup>3</sup> Acetophenon erwärmt. Bei 150° trat Lösung ein, bei 190° entweichen kleine Bläschen aus der dunkelbraunen Flüssigkeit. Man hielt die Temperatur 1½ Stunden bei 190—197° und liess dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die abgeschiedenen Blättchen wurden mit Alkohol gewaschen, Ausbeute 0,1 g. Die Substanz löst sich leicht in kochendem Nitrobenzol, wurde aber zur Analyse aus der 150-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert. Olivstichig gelbe Blättchen vom Smp. 284—285°.

3,555 mg Subst. gaben 11,255 mg CO<sub>2</sub> und 1,600 mg H<sub>2</sub>O

5,097 mg Subst. gaben 0,368 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 734 mm)

C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 86,91	H 4,86	N 8,43%
	Gef. „ 86,46	„ 5,17	„ 8,21%

Die Eisessiglösung der Substanz gibt mit Pikrinsäure ein orangefarbenes Pikrat vom Smp. 283°, das mit dem gleich schmelzenden Ausgangsmaterial bei der Mischprobe eine Schmelzpunktserniedrigung gibt.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

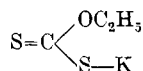
### 30. L'éthylxanthate de potassium, réactif analytique.

#### Séparation du cuivre d'avec le nickel<sup>1)</sup>

par P. Wenger, Z. Besso et R. Duckert.

(15 I 44)

Poursuivant nos recherches sur les séparations des cations des métaux lourds sous forme de xanthates, avec utilisation de l'éthylxanthate de potassium:



comme réactif, nous avons mis au point la *microséparation gravimétrique du cuivre et du nickel*.

<sup>1)</sup> Le premier article paru a traité de l'étude générale des précipités obtenus avec l'éthylxanthate de potassium et les cations des métaux lourds; en seconde partie, nous avons indiqué la séparation du cuivre et du zinc.

Voir « L'éthylxanthate de potassium comme réactif analytique », par P. Wenger, Z. Besso et R. Duckert, Mikrochemie XXXI, fasc. N° 2 (1943) (va paraître).

*Le principe* de la méthode repose sur le fait qu'en milieu faiblement ammoniacal le cuivre précipite comme xanthate de cuivre, tandis que le nickel reste en solution sous forme de complexe amminé.

Après une étude, nous avons appliqué pour cette séparation la technique de *Pregl* qui offre plusieurs avantages :

1. Le récipient servant à la précipitation étant relativement grand (diamètre 30 mm, hauteur 70 mm), il est beaucoup plus aisé de procéder à une précipitation avec agitation convenable de la liqueur.

2. On peut, en outre, travailler avec des volumes supérieurs à 3 cm<sup>3</sup>, condition qui favorise considérablement le dosage final du nickel au moyen de la diméthylglyoxime.

3. De plus, les dosages du cuivre et du nickel donnant lieu à des précipités très volumineux, la technique de *Pregl* est certainement la plus pratique puisqu'elle permet la filtration dans un microcreuset de *Gooch*.

#### *Mode opératoire.*

On mesure, dans une grande éprouvette, 1 cm<sup>3</sup> de sulfate de cuivre en solution (environ 2 mgr. Cu en poids) et 1 cm<sup>3</sup> d'une solution de sulfate de nickel (environ 2 mgr. Ni en poids). On ajoute 1 cm<sup>3</sup> d'eau et 6 gouttes d'ammoniaque concentré. On obtient une solution bleu foncé, tout à fait limpide. Tout en agitant vigoureusement, on introduit en une seule fois, 1,5 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'éthylxanthate de potassium (2%) fraîchement préparée. On continue l'agitation jusqu'à formation de gros flocons jaune d'or, de xanthate de cuivre. Si le précipité n'est pas nettement jaune d'or, il faut conclure que la séparation n'est pas complète; dans ce cas il faudra ajouter encore 1 goutte d'ammoniaque, ce qui amène à la couleur désirée.

On laisse déposer 15 minutes; on filtre au moyen d'une baguette filtrante, non tarée, en recueillant naturellement le liquide, puis l'eau de lavage (solution ammoniacale à 1%) dans une grande éprouvette à fond plat (dimensions indiquées plus haut) et que l'on peut placer dans le dispositif de filtrage d'*Emich*. Dans cette liqueur on peut doser directement le nickel par la diméthylglyoxime; en voici le mode opératoire :

Dans la liqueur ammoniacale contenant l'excès de xanthate de potassium et représentant un volume d'au moins 5 cm<sup>3</sup>, on introduit 1,5 cm<sup>3</sup> d'une solution alcoolique à 1% de diméthylglyoxime, fraîchement préparée. On agite, puis on chauffe au bain-marie à 70°. On obtient de gros flocons rouges tandis que la liqueur devient limpide et incolore.

Après refroidissement, on filtre, soit en employant le tube filtrant de *Pregl*, soit en employant un microcreuset de *Gooch* en verre. On lave plusieurs fois avec une solution alcoolique à 20%. On sèche à 110° et on pèse à poids constant.

Nous recommandons de préférence le *Gooch* au tube filtrant; la filtration est accélérée et moins difficile. (Facteur du nickel = 0,2032).

#### *Dosage du cuivre.*

Le xanthate de cuivre que nous avons obtenu comme précipité lors de la première opération est traité dans le récipient primitif par l'acide nitrique concentré et évaporé à sec. Après l'élimination de l'acide nitrique on recommence l'opération d'évaporation avec de l'eau et on reprend finalement le résidu sec par 1 à 2 cm<sup>3</sup> d'eau. On filtre dans une grande éprouvette, comme ci-dessus, et la solution de nitrate de cuivre qui est acide est additionnée d'une goutte d'indicateur universel de *Merck* pour connaître son acidité; il faut alors dans la plupart des cas, tamponner avec une solution d'acétate de sodium

pour obtenir le  $p_H$  convenable, c'est-à-dire variant entre 5 et 6. On peut introduire ensuite 1,2 cm<sup>3</sup> d'une solution alcoolique de salicylaldoxime à 1%; puis on agite, on laisse déposer 20 minutes et on filtre à travers un tube filtrant séché à 105°. On lave à plusieurs reprises, alternativement avec de l'eau et de l'alcool; on sèche à 105° et l'on pèse comme d'habitude (facteur du cuivre = 0,1893)<sup>1</sup>).

Voici quelques résultats choisis parmi ceux de nos nombreux essais:

Cu théor. mgr.	Cu trouvé	Différence mgr.	Différence %
2,0036	2,0030	- 0,0006	- 0,03%
2,0036	2,016	+ 0,012	+ 0,6%
2,0036	2,006	+ 0,003	+ 0,15%

Ni théor. mgr.	Ni trouvé	Différence mgr.	Différence %
2,019	2,013	- 0,006	- 0,3%
2,019	2,021	+ 0,002	+ 0,1%
2,019	2,030	+ 0,011	+ 0,55%

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique et  
de Microchimie de l'Université.

### 31. Zur Kenntnis des Cholesterinstoffwechsels der Nebenniere und dessen Beeinflussung durch das Schilddrüsenhormon

von I. Abelin.

(19. I. 44.)

Man spricht in der Chemie von Systemen der Elemente und in der Biologie von Systemen der Organe. Mit der Bezeichnung „System“ sollen in beiden Fällen gegenseitige Beziehungen und Abhängigkeiten zum Ausdruck gebracht werden. Recht enge physiologische Zusammenhänge bestehen z. B. zwischen den einzelnen Abschnitten des Verdauungssystems, ferner innerhalb des Gefäß-, Nerven-, Knochen-systems usw. Nach ähnlichen Gesichtspunkten lassen sich auch die organischen Hilfsstoffe des Körpers gruppieren, wobei man zu Ferment-, Vitamin- oder Hormonsystemen gelangt. Die innersekretorischen Drüsen bilden tatsächlich eine spezifische Gruppe von Organen, die einheitliche Abfuhrwege der Sekrete benutzen und einheitliche regulatorische Aufgaben übernehmen.

<sup>1</sup>) Une bibliographie de l'emploi de l'éthylxanthate de potassium comme réactif a été donnée dans l'article de Mikrochemie que nous signalons au début de ce mémoire.