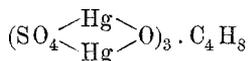


Statt der Reaction mit Resorcin und Schwefelsäure kann man natürlich auch andere Formaldehydreactionen heranziehen. Die Verfasser fanden hierzu namentlich die von Trillat¹⁾ vorgeschlagene geeignet, während die Lebbin'sche²⁾ bei Gegenwart von Aethylalkohol versagt und die Hehner'sche³⁾ unter diesen Umständen gleichfalls unsicher wird.

Eine neue Reaction der tertiären Alkohole und ihrer Ester beruht nach G. C. Denigès⁴⁾ auf der Bildung von unlöslichen Quecksilberverbindungen mit Mercurisulfat. Diese Reaction entspricht der schon früher⁵⁾ für die Aethylenkohlenwasserstoffe angegebenen. Letztere entstehen unter Wasserabspaltung durch die Einwirkung des Mercurisulfats aus den tertiären Alkoholen. Schon 1—2 Tropfen des betreffenden Alkohols mit wenigen Cubikcentimetern einer Quecksilberlösung, die 50 g Quecksilberoxyd, 200 cc Schwefelsäure und 1000 cc Wasser enthält, erwärmt, bewirken sehr schnell einen mehr oder weniger gelben, manchmal röthlichen Niederschlag. Die mit den Alkoholen erhaltenen Quecksilberverbindungen sind identisch mit den Quecksilberverbindungen der correspondirenden Aethylenkohlenwasserstoffe.

So liefert der tertiäre Butylalkohol mit der Quecksilbersulfatlösung einen Körper von schön gelber Farbe, welcher der Formel



entspricht, eine Zusammensetzung, welche auch die aus dem asymmetrischen Dimethyläthylen (Isobutylen) erhaltene Quecksilberverbindung besitzt.

In überschüssiger Salzsäure lösen sich diese Verbindungen unter Aufbrausen, indem sie sich unter Bildung von Butylen und Quecksilberchlorür zersetzen. Bei Anwendung von 0,0001 g Trimethylcarbinol auf 2 cc des Quecksilberreagens tritt die Reaction noch deutlich ein.

Dasselbe Verhalten zeigt der tertiäre Amylalkohol, wenn man diesen mit einem 30 bis 40fachen Volum der Quecksilberlösung in der Kälte vermischt und bis fast zum Kochen erhitzt. Es entsteht ein schön gelber Niederschlag von dem Butylen-Quecksilbersulfat analoger Zusammensetzung, der identisch ist mit der Quecksilberverbindung, welche das Isoamylen liefert. Er geht beim Kochen rasch in weisses krystallinisches

1) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 58.

2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 518.

3) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 331.

4) Comptes rendus **126**, 1277.

5) Ebenda **126**, 1145.

Mercurosulfat über, das sich wiederum schnell dunkel färbt, indem sich metallisches Quecksilber abscheidet.

Die drei Phasen dieser Reaction zeigen sich sehr schön, wenn man 2 cc der Quecksilberlösung im Reagensrohr erhitzt und sofort einen Tropfen Aethyldimethylcarbinol hinzufügt. Dieses Verhalten gestattet eine Unterscheidung des Amylalkohols von Isoamylen. Letzteres liefert in der Kälte mit Mercurisulfat sofort eine Fällung. In der Siedehitze wird die mit dem Kohlenwasserstoff erzeugte Fällung nicht verändert, während bei Anwesenheit von Amylalkohol die angegebenen Reactionen auftreten.

Die andern tertiären Alkohole geben mit dem Quecksilberreagens die entsprechenden Verbindungen. Tertiäre Alkohole jedoch, welche durch Wasserabspaltung keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe liefern, wie zum Beispiel das Triphenylcarbinol oder die tertiäre Alkoholgruppe der Citronensäure, reagiren nicht mit Mercurisulfat. Die primären und secundären Alkohole liefern auch keine derartigen Verbindungen, mit Ausnahme von Isopropylalkohol, der, allerdings weniger leicht, mit Quecksilbersulfat in Reaction tritt.

Auch die Ester der tertiären Alkohole reagiren wie die letzteren selbst, indem sie sich beim Erwärmen mit dem Reagens in Säure und Alkohol spalten, der dann die gelben Quecksilberverbindungen liefert, so zum Beispiel das tertiäre Amylnitrit.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Eine vereinfachte Methode der Elementaranalyse hat M. Dennstedt¹⁾ angegeben.

Er verbrennt im Anschluss an ältere Vorschläge von Warren²⁾, Kopfer³⁾, Lippmann und Fleissner⁴⁾, im Sauerstoffstrom unter Benutzung eines Sauerstoffüberträgers, als welchen er Platinschwamm anwendet. Diesen stellt er durch Reduction eines organischen Platindoppelsalzes her. Er benutzt eine Schicht von 6–8 cm, die er durch beiderseits angebrachte Platindrahtnetze festhält.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 462.

2) Diese Zeitschrift 3, 272.

3) Diese Zeitschrift 17, 1.

4) Diese Zeitschrift 25, 569.