

lungen ist, mit demselben constante Resultate zu erhalten, und dass deshalb alle Resultate, welche mit diesem Calorimeter erreicht werden, fortwährend als zweifelhaft betrachtet werden müssen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juli 1872.

**165. F. Beilstein: Ueber den Nachweis von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen.**

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Man kommt bei organisch-chemischen Untersuchungen oft in den Fall eine Substanz auf Chlor, Brom oder Jod prüfen zu müssen. Das gewöhnliche Verfahren — Glühen mit Kalk — ist nicht nur umständlich zeitraubend, sondern verlangt auch häufig besondere Vorsicht: Körper wie Monochlorbenzol oder Monochlortoluol sind nicht leicht durch Kalk zu zersetzen. Dieser Umstand hat schon vor längerer Zeit E. Erlenmeyer \*) veranlasst ein einfacheres Verfahren in Vorschlag zu bringen, nach welchem man die organische Substanz in einer zum Glühen erhitzten Proberöhre zersetzt. Das freie Jod, respective HCl, HBr, HJ, erkennt man dann durch Silberlösung. Auf diese Weise gelingt es in der That leicht sich in vielen Fällen von der Gegenwart der Halogene rasch zu überzeugen.

In dem Folgenden will ich auf ein Verfahren aufmerksam machen, das ohne im Prinzip neu zu sein, unter Anwendung verschwindend kleiner Mengen Substanz, ohne weitere Vorbereitung in wenig Sekunden die Halogene in beliebigen organischen Substanzen nachzuweisen gestattet. Dasselbe gründet sich auf die bekannte Berzelius'sche Reaction des Nachweises von Cl, Br, J in Mineralsubstanzen vermittelt Kupferoxyd und Phosphorsalz. Für organische Substanzen ist nur das Phosphorsalz ein störender Zusatz. Man bringt in das Oehr eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen fest am Oehr haftet. Nun taucht man dieses Kupferoxyd in die Substanz, oder bei festen Körpern streut man etwas davon auf das Kupferoxyd und bringt das Oehr in die mässig geöffnete Flamme eines Gasbrenner, nahe am unteren und inneren Rande der Flamme. Zunächst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt ein Leuchten der Flamme, gleich darauf aber die charakteristische Grün- resp. Blaufärbung derselben. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Reaction genügen die geringsten Mengen von Substanz um mit Sicher-

\*) Ztschr. für Chem. und Pharm. 1864, 638. Fresenius, Zeitsch. f. analyt. Chem. 4, 138.

heit Cl, J oder Br darin nachzuweisen und an der kürzeren oder längeren Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maassstab für die Menge der vorhandenen Halogene. Die Reaction gelingt leicht bei allen organischen Substanzen, leicht- oder schwerflüchtigen, beim Chlortoluol so gut wie bei Jodmethyl oder Chloroform.

Vor jedem Versuch hat man nur nöthig sich von der Reinheit des angewendeten Kupferoxydes zu überzeugen. Ist dasselbe nämlich mehrfach benutzt worden, so bilden sich schwerflüchtige Oxychloride, und das Kupferoxyd giebt sodann beim blossen Befeuchten mit Wasser jedesmal eine Flammenfärbung. Man befeuchtet in demselben Fall dasselbe mit Weingeist und glüht es erst in der leuchtenden und dann in der Oxydationsflamme durch.

### 166. B. Tollens: Ueber das Allylkoholdicyanür.

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wie die Halogene verbindet sich auch Cyangas unter Erwärmung mit Allylkohol.

Nach längerem Einleiten des Gases erhielt ich unter geringer Bräunung des Alkohols eine in Wasser sehr schwer lösliche Flüssigkeit, welche mit Kochsalzlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, circa zur Hälfte zwischen 130 und 150° überging; und nach einigen Destillationen, wobei noch etwas zwischen 130 und 148° abfiel, zeigte die Hauptmenge genau den Siedepunkt 150 — 151°, während kaum ein Rückstand oberhalb 151° blieb.

Die Vermuthung, diese Flüssigkeit sei das Allylkoholdicyanür, wurde durch die Analyse bestätigt, denn ich erhielt

55.05 pCt. C, 5.59 pCt. H und 26.12 pCt. N

statt 54.54 pCt. C, 5.45 pCt. H und 25,45 pCt. N,

welche sich für die Formel  $C^3H^5(CN)^2OH$  berechnen.

Es ist das Dicyanür eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehm, an das reine Cyanäthyl erinnerndem Geruch.

Diese Verbindung ist nicht ohne Interesse. Man kann nämlich das Cyan in derselben in dreierlei Formen annehmen, von denen mir nur eine wahrscheinlich scheint.

Der nicht unangenehme Geruch, sowie relative Beständigkeit beim Erwärmen mit Säuren schliesst von vorn herein die Analogie der Lagerung mit der in den Isocyanüren Hofmann's und Gantier's

\*) Neben dem Dicyanür scheint eine andere kohlenstoffreichere und niedriger siedende Flüssigkeit (Allylcyanür? Siedep. 118°) zu entstehen, denn eine weniger sorgfältig fractionirte Portion gab zwar 25.72 pCt. N, jedoch 57.19 pCt. C und 5.34 pCt. H.<sup>3</sup>