

HANS MEYER

NACHWEIS UND BESTIMMUNG
ORGANISCHER VERBINDUNGEN

LEHRBUCH DER ORGANISCH-CHEMISCHEN METHODIK

VON

DR. HANS MEYER

O. Ö. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER DEUTSCHEN UNIVERSITÄT
ZU PRAG

ZWEITER BAND
NACHWEIS UND BESTIMMUNG
ORGANISCHER VERBINDUNGEN



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1933

NACHWEIS UND BESTIMMUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN

VON

DR. HANS MEYER

O. Ö. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER DEUTSCHEN UNIVERSITÄT
ZU PRAG

MIT 11 ABBILDUNGEN



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1933

ISBN 978-3-662-37141-1 ISBN 978-3-662-37854-0 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-37854-0

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

COPYRIGHT 1933 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG.

Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1933.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1933

Vorwort.

Während sich der erste Band dieses Lehrbuchs im wesentlichen mit den für organische Verbindungen *allgemein* geltenden analytischen Methoden und Gruppenreaktionen beschäftigt, werden im vorliegenden zweiten Bande¹ die für den Nachweis und die Bestimmung *einzelner* Substanzen dienenden Verfahren behandelt.

Dementsprechend sind im folgenden für rund 600 der wichtigsten organischen Verbindungen Eigenschaften, Erkennungsreaktionen und quantitative Bestimmungsmethoden, auch Reinheitsprüfung und, wenn nötig, die Verfahren zur Trennung von anderen Substanzen und Unterscheidungsmerkmale aufgeführt. Dabei sind in erster Reihe nur Methoden behandelt, die geeignet sind, wirklich zuverlässige Ergebnisse zu liefern.

Die noch immer so beliebten Farbenreaktionen und die darauf aufgebauten Bestimmungsmethoden sind im allgemeinen nur als Vorproben oder Notbehelfe zu werten.

Auf die Besprechung der biologischen Verfahren brauchte nicht eingegangen zu werden, da hierfür an anderen Stellen leicht gründliche Auskunft zu erhalten ist.

Die physikalischen Konstanten und kristallographischen Daten sind in dem Maße berücksichtigt, wie sie der Chemiker braucht. Ausführlich sind die mikrochemischen Nachweis- und Bestimmungsmethoden — soweit solche vorhanden — behandelt worden. Es ist zu erwarten, daß das vorliegende Buch für die weitere Ausgestaltung dieses wichtigen Forschungsgebietes, dem zweifellos auch in der organischen Analyse die Zukunft gehört, manche Anregung geben wird.

Das Buch setzt die stete Mitbenutzung meiner „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“² voraus, auch wo nicht durch ein M. bzw. M₄ auf dasselbe verwiesen wird.

Immer wird der Analytiker trachten müssen, durch einen Vergleich der vorliegenden Probe mit einer Type die Gleichheit der Reaktionen in beiden Fällen sicherzustellen. Hierbei werden *Mischungsschmelzpunkte*³ für Identitätsprüfungen von größtem Werte sein. Auch die Ausarbeitung von *Schmelzpunktskurven* für die Untersuchung von Gemischen — es ist deren eine große Zahl mitgeteilt — wird vielfach gute Erfolge ermöglichen.

Frau Dr. HERMINE MATHIOWETZ, die mir mit unermüdlichem Fleiße beim Aufsuchen von über 15000 — zum Teil recht schwer zugänglichen — Literaturstellen behilflich war, bin ich zu größtem Danke verpflichtet.

Prag, im Mai 1933.

HANS MEYER.

¹ Der dritte Band soll die synthetischen Methoden zum Gegenstand haben.

² 5. Auflage. Berlin: Julius Springer 1931.

³ Daß man auch hier manchmal sehr vorsichtig sein muß (Pikrate), haben vor kurzem RUZICKA, EHMANN, MÖRGELI: Hel. **16**, 317 (1933) gezeigt.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite		Seite
Einleitung	1	43. n-Undecylalkohol	36
1. Methan.	10	44. n-Dodecylalkohol	37
2. Chlormethan	12	45. n-Tridecylalkohol	37
3. Dichlormethan.	12	46. n-Tetradecylalkohol	37
4. Chloroform	13	47. n-Pentadecylalkohol	37
5. Tetrachlorkohlenstoff.	14	48. Cetylalkohol	38
6. Bromoform	15	49. Stearylalkohol.	38
7. Jodmethyl	15	50. Allylalkohol.	38
8. Jodoform	15	51. Citronellol	39
9. Äthan.	16	52. Phytol	40
10. Äthylehlorid	17	53. Linalool	40
11. Acetyltetrachlorid	17	54. Nerol.	41
12. Pentachloräthan.	17	55. Geraniol	41
13. Hexachloräthan	18	56. Glykol	42
14. Bromäthyl	18	57. Pinakon	42
15. Jodäthyl	18	58. Glycerin	43
16. Äthylnitrit	18	59. Erythrit	44
17. Äthylmerkaptan	19	60. Pentaerythrit	45
18. Äthylen	20	61. Sorbit	45
19. Acetylen	21	62. Mannit	45
20. Methylalkohol.	23	63. Dulcit	46
21. Äthylalkohol	25	64. Formaldehyd	47
22. Diäthyläther	26	65. Hexamethylentetramin.	51
23. n-Propylalkohol	27	66. Acetaldehyd	52
24. i-Propylalkohol	28	67. Chloralhydrat	54
25. n-Butylalkohol	29	68. Propionaldehyd	55
26. sek. Butylalkohol	29	69. Butyraldehyd	56
27. i-Butylalkohol.	30	70. i-Butyraldehyd	56
28. tert. Butylalkohol	30	71. n-Valeraldehyd	57
29. prim. n-Amylalkohol	30	72. i-Valeraldehyd	57
30. akt. Amylalkohol	31	73. n-Capronaldehyd	58
31. prim. Isoamylalkohol	31	74. Önanthol	58
32. sek. Normalamylalkohol	32	75. Caprylaldehyd.	59
33. sek. Isoamylalkohol	32	76. Pelargonaldehyd.	59
34. tert. Butylcarbinol.	32	77. Caprinaldehyd.	60
35. Diäthylcarbinol.	33	78. Laurinaldehyd.	60
36. tert. Amylalkohol	33	79. Aceton,	60
37. n-Hexylalkohol	33	80. Methyläthylketon	63
38. n-Heptylalkohol	34	81. Methylpropylketon.	64
39. n-Octylalkohol	34	82. Methyl-isopropylketon	65
40. Caprylalkohol	35	83. Diäthylketon	65
41. n-Nonylalkohol	35	84. Methylhexylketon	65
42. n-Décylalkohol	36	85. Methylnonylketon	66

	Seite		Seite
86. Acrolein	66	150. Cerotinsäure	123
87. Crotonaldehyd	67	151. Montansäure	124
88. $\alpha\beta$ -Hexylenaldehyd	68	152. Melissinsäure	124
89. Mesityloxyd	68	153. Acrylsäure	124
90. Methylheptonon	68	154. α -Crotonsäure	125
91. Citronellal	69	155. β -Crotonsäure	125
92. Citral	70	156. Angelicasäure	125
93. Pseudojonon	72	157. Tiglinsäure	126
94. Glyoxal	72	158. Undecylensäure	126
95. Methylglyoxal	73	159. Ölsäure	126
96. Diacetyl	75	160. Elaidinsäure	128
97. Acetylaceton	76	161. Erucasäure	129
98. Glykolaldehyd	76	162. Brassidinsäure	129
99. Oxyaceton	77	163. Eläostearinsäure	129
100. Aldol	77	164. Behenolsäure	130
101. Glycerinaldehyd	78	165. Linolsäure	130
102. Dioxyaceton	79	166. Linolensäure	131
103. Arabinose	80	167. Oxalsäure	131
104. Ribose	82	168. Malonsäure	133
105. Xylose	83	169. Bernsteinsäure	134
106. Lyxose	85	170. Methylmalonsäure	136
107. Rhamnose	85	171. Dimethylmalonsäure	136
108. Rhodoseose	87	172. Äthylmalonsäure	136
109. Fucose	88	173. Diäthylmalonsäure	137
110. Glucose	89	174. Glutarsäure	137
111. Mannose	91	175. Brenzweinsäure	138
112. Galaktose	93	176. Adipinsäure	138
113. Fructose	94	177. Pimelinsäure	138
114. Sorbose	95	178. Korksäure	139
115. Maltose	96	179. Azelainsäure	140
116. Lactose	96	180. Sebacinsäure	141
117. Saccharose	97	181. Fumarsäure	141
118. Ameisensäure	97	182. Maleinsäure	142
119. Blausäure	99	183. Glutaconsäure	142
120. Essigsäure	101	184. Itaconsäure	143
121. Essigsäureanhydrid	103	185. Mesaconsäure	143
122. Propionsäure	105	186. Citraconsäure	144
123. n-Buttersäure	106	187. Tricarballysäure	144
124. i-Buttersäure	107	188. Aconitsäure	145
125. n-Valeriansäure	108	189. Muconsäure	145
126. Methyläthyllessigsäure	109	190. Urethan	146
127. i-Valeriansäure	109	191. Cyansäure	146
128. n-Caprionsäure	110	192. Harnstoff	146
129. i-Caprionsäure	111	193. Cynamid	148
130. Methylpropylelessigsäure	112	194. Dicyandiamid	149
131. Dimethyläthyllessigsäure	112	195. Guanidin	149
132. Methylisopropylelessigsäure	112	196. Dicyandiamidin	151
133. Diäthyllessigsäure	113	197. Semicarbazid	151
134. Heptylsäure	113	198. Sulfoharnstoff	152
135. Caprylsäure	114	199. Schwefelkohlenstoff	152
136. Pelargonsäure	115	200. Glykolsäure	154
137. Caprinsäure	115	201. Milchsäure	154
138. Undecylsäure	115	202. Ricinolsäure	157
139. Laurinsäure	116	203. Äpfelsäure	158
140. Myristinsäure	117	204. Weinsäure	159
141. Palmitinsäure	117	205. Traubensäure	160
142. Margarinsäure	118	206. Mesoweinsäure	161
143. Stearinsäure	118	207. Citronensäure	161
144. Arachinsäure	120	208. Xylonsäure	164
145. Behensäure	121	209. Lyxonsäure	164
146. Isobehensäure	121	210. Idonsäure	165
147. Trikosancarbonsäure	122	211. Zuckersäure	165
148. Lignocerinsäure	123	212. Schleimsäure	166
149. Carnaubasäure	123	213. Glyoxylsäure	167

	Seite		Seite
214. Brenztraubensäure	168	278. Naphthalin	215
215. Acetessigsäureäthylester	169	279. Diphenyl.	217
216. Mesoxalsäure	169	280. Acenaphthen.	217
217. Lävulinsäure	170	281. Fluoren	217
218. Acetondicarbonensäure	170	282. Anthracen	218
219. Dioxyweinsäure	171	283. Phenanthren	220
220. Glucuronsäure	171	284. Phenanthrenchinon	221
221. Gluconsäure	172	285. Reten	222
222. Mannonsäure	173	286. Retenchinon	222
223. Arabonsäure	173	287. Fluoranthen	223
224. Rhamnonsäure	174	288. Fluorenon	223
225. Methylamin	174	289. Pyren	224
226. Dimethylamin	175	290. Pyrenchinon	224
227. Trimethylamin	177	291. Triphenylmethan	224
228. Tetramethylammoniumhydroxyd	178	292. Chrysen	225
229. Äthylamin	178	293. Chrysenchinon	226
230. Methyläthylamin	179	294. Perylen	226
231. Diäthylamin	180	295. Perylenchinon	226
232. Äthylidimethylamin	181	296. Menthol	227
233. Triäthylamin	181	297. α -Terpineol	228
234. Senföl	182	298. Borneol	229
235. Äthylendiamin	183	299. Phenol	230
236. Tetramethylendiamin	184	300. Anisol	232
237. Pentamethylendiamin	184	301. Pikrinsäure.	233
238. Cholin	185	302. o-Kresol	234
239. Glukosamin	187	303. m-Kresol	235
240. Glykokoll	188	304. p-Kresol	236
241. Betain	189	305. Cineol	237
242. Ornithin	190	306. Fenchylalkohol	238
243. Kreatin	191	307. Diosphenol	239
244. Kreatinin	191	308. Benzylalkohol	239
245. Alanin	192	309. β -Phenyläthylalkohol	240
246. Arginin	193	310. as. o-Xylenol	240
247. Valin	194	311. vic. m-Xylenol	241
248. Lysin	195	312. symm. m-Xylenol	241
249. Leucin	195	313. m-Xylenol	241
250. Asparaginsäure	196	314. p-Xylenol	241
251. Asparagin	197	315. Carvacrol	242
252. Glutaminsäure	198	316. Thymol	243
253. Serin	199	317. Santalol	244
254. Cystin	199	318. Chavicol	245
255. Cystein	200	319. Estragol	245
256. Taurin	202	320. Anethol	246
257. Silvestren	202	321. Myristicin	247
258. α -Terpinen	203	322. Cumarin	247
259. Terpinolen	203	323. Safrol	248
260. Limonen	204	324. Isosafrol	249
261. Dipenten	204	325. α -Naphthol	249
262. α -Pinen	205	326. β -Naphthol	251
263. β -Pinen	205	327. Brenzcatechin	252
264. Sabinen	206	328. Guajacol	253
265. Camphen	206	329. Resorcin	254
266. Fenchen	207	330. Hydrochinon	255
267. Benzol	207	331. Orcin	258
268. Toluol	209	332. Saligenin	259
269. o-Xylol	210	333. Eugenol	259
270. m-Xylol	211	334. Isoeugenol	261
271. p-Xylol	212	335. Terpinhydrat	262
272. Äthylbenzol	212	336. Pyrogallol	262
273. Styrol	213	337. Oxyhydrochinon	263
274. Dicyclopentadien	213	338. Phloroglucin	264
275. Cyclohexanol	214	339. Inosit	265
276. Inden	214	340. Menthon	266
277. Stilben	215	341. Thujon	267

	Seite		Seite
342. Fenchon	267	406. Oxychryszazin	310
343. Campher	268	407. Frangula-Emodin	310
344. Carvon	270	408. Aloe-Emodin	311
345. Eucarvon	271	409. Chinalizarin	312
346. Pulegon	271	410. Anthrachryson	312
347. β -Iron	272	411. 1, 4, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon	312
348. Jonon	272	412. Rufigallussäure	313
349. α -Jonon	273	413. Benzoesäure	313
350. β -Jonon	273	414. Hippursäure	315
351. Benzaldehyd	274	415. Phenyllessigsäure	316
352. Acetophenon	276	416. o-Toluylsäure	317
353. Phenylacetaldehyd	277	417. m-Toluylsäure	317
354. o-Toluylaldehyd	277	418. p-Toluylsäure	317
355. m-Toluylaldehyd	278	419. Hydrozimsäure	318
356. p-Toluylaldehyd	278	420. Zimtsäure	318
357. Cuminol	279	421. α -Naphthoesäure	319
358. α -Hydrindon	279	422. β -Naphthoesäure	320
359. Zimtaldehyd	280	423. Camphersäure	320
360. Benzalaceton	282	424. Phthalsäure	321
361. Benzophenon	282	425. Isophthalsäure	321
362. Dibenzylketon	283	426. Terephthalsäure	322
363. Anthron	283	427. Naphthalin-1, 2-dicarbonssäure	323
364. Anthranol	283	428. Naphthalin-1, 4-dicarbonssäure	324
365. Fluorenon	284	429. Naphthalin-1, 5-dicarbonssäure	324
366. Dibenzalaceton	284	430. Naphthalin-1, 6-dicarbonssäure	324
367. o-Chinon	285	431. Naphthalin-1, 7-dicarbonssäure	324
368. p-Chinon	285	432. Naphthalin-1, 8-dicarbonssäure	325
369. Chloranil	286	433. Naphthalin-2, 3-dicarbonssäure	325
370. Toluchinon	287	434. Naphthalin-2, 6-dicarbonssäure	325
371. Thymochinon	287	435. Naphthalin-2, 7-dicarbonssäure	326
372. α -Naphthochinon	288	436. Naphthalin-1, 4, 5, 8-tetracarbon- säure	326
373. β -Naphthochinon	289	437. Dipensäure	326
374. Acenaphthenchinon	289	438. Hemimellitsäure	327
375. Benzil	290	439. Trimellitsäure	327
376. Anthrachinon	291	440. Trimesinsäure	328
377. Salicylaldehyd	291	441. Prehnitsäure	328
378. Anisaldehyd	293	442. Mellophansäure	329
379. m-Oxybenzaldehyd	294	443. Pyromellitsäure	329
380. p-Oxybenzaldehyd	294	444. Benzolpentacarbonssäure	330
381. Benzoin	295	445. Mellitsäure	330
382. Dibenzoylmethan	295	446. Salicylsäure	331
383. Desoxybenzoin	296	447. m-Oxybenzoesäure	333
384. Protocatechualdehyd	296	448. p-Oxybenzoesäure	333
385. Vanillin	297	449. Mandelsäure	334
386. Piperonal	298	450. 2-Oxynaphthoesäure-1	334
387. Naphthazarin	300	451. 3-Oxynaphthoesäure-1	335
388. 1-Oxyanthrachinon	300	452. 4-Oxynaphthoesäure-1	335
389. 2-Oxyanthrachinon	300	453. 5-Oxynaphthoesäure-1	335
390. Alizarin	302	454. 6-Oxynaphthoesäure-1	336
391. 1, 6-Dioxyanthrachinon	302	455. 7-Oxynaphthoesäure-1	336
392. 1, 7-Dioxyanthrachinon	303	456. 8-Oxynaphthoesäure-1	336
393. 1, 8-Dioxyanthrachinon	303	457. 1-Oxynaphthoesäure-2	337
394. 1, 3-Dioxyanthrachinon	304	458. 3-Oxynaphthoesäure-2	337
395. Chinizarin	304	459. 4-Oxynaphthoesäure-2	338
396. Anthrarufin	305	460. 5-Oxynaphthoesäure-2	338
397. Hystazarin	306	461. 6-Oxynaphthoesäure-2	338
398. Anthraflavinsäure	306	462. 7-Oxynaphthoesäure-2	339
399. Isoantraflavinsäure	307	463. 8-Oxynaphthoesäure-2	339
400. Chrysophansäure	307	464. Protocatechusäure	339
401. Anthragallol	308	465. Gallussäure	340
402. Purpurin	308	466. Phthaldaldehydsäure	341
403. Oxyanthrarufin	309	467. Opiansäure	342
404. Flavopurpurin	309	468. o-Benzoylbenzoesäure	342
405. Anthrapurpurin	310		

	Seite		Seite
469. Rhein	343	528. 1-Aminonaphthalinsulfosäure-6 . . .	381
470. α -Naphthalinsulfosäure	344	529. 1-Aminonaphthalinsulfosäure-7 . . .	381
471. β -Naphthalinsulfosäure	344	530. 2-Aminonaphthalinsulfosäure-5 . . .	382
472. 1, 2-Naphthalindisulfosäure	345	531. 2-Aminonaphthalinsulfosäure-6 . . .	382
473. 1, 3-Naphthalindisulfosäure	345	532. 2-Aminonaphthalinsulfosäure-7 . . .	382
474. 1, 4-Naphthalindisulfosäure	345	533. 2-Aminonaphthalinsulfosäure-8 . . .	383
475. 1, 5-Naphthalindisulfosäure	346	534. 1-Aminonaphthalindisulfosäure-3,8	383
476. 1, 6-Naphthalindisulfosäure	346	535. 1-Aminonaphthalindisulfosäure-3,6	383
477. 1, 7-Naphthalindisulfosäure	347	536. 1-Aminonaphthalindisulfosäure-4,7	384
478. 1, 8-Naphthalindisulfosäure	347	537. 1-Aminonaphthalindisulfosäure-4,8	384
479. 2, 6-Naphthalindisulfosäure	347	538. 2-Aminonaphthalindisulfosäure-3,6	384
480. 2, 7-Naphthalindisulfosäure	347	539. 2-Aminonaphthalindisulfosäure-4,7	384
481. 1, 3, 5-Naphthalintrisulfosäure	348	540. 2-Aminonaphthalindisulfosäure-4,8	385
482. 1, 3, 6-Naphthalintrisulfosäure	348	541. 2-Aminonaphthalindisulfosäure-6,8	385
483. 1, 4, 5-Naphthalintrisulfosäure	349	542. 2-Aminonaphthalindisulfosäure-5,7	386
484. 2, 3, 6-Naphthalintrisulfosäure	349	543. Phenylhydrazin	386
485. 1, 3, 5, 7-Naphthalintetrasulfosäure	349	544. Anthranilsäuremethylester	387
486. 1, 3, 6, 7-Naphthalintetrasulfosäure	349	545. Furalkohol	388
487. 1, 3, 6, 8-Naphthalintetrasulfosäure	350	546. FuroI	389
488. α -Naphthol-2-sulfosäure	350	547. Brenzschleimsäure	390
489. α -Naphthol-4-sulfosäure	350	548. Thiophen	390
490. α -Naphthol-5-sulfosäure	351	549. Pyrrol	391
491. α -Naphthol-7-sulfosäure	351	550. Prolin	392
492. α -Naphthol-8-sulfosäure	352	551. Indol	393
493. β -Naphthol-6-sulfosäure	352	552. Skatol	394
494. β -Naphthol-7-sulfosäure	353	553. Isatin	395
495. β -Naphthol-8-sulfosäure	353	554. Tryptophan	395
496. β -Naphthol-3, 6-disulfosäure	354	555. Indigo	396
497. α -Naphthol-2, 4, 7-trisulfosäure	354	556. Carbazol	397
498. Anthrachinon- α -sulfosäure	355	557. Antipyrin	398
499. Anthrachinon- β -sulfosäure	356	558. Histidin	399
500. 1, 5-Anthrachinondisulfosäure	357	559. Pyridin	400
501. 1, 6-Anthrachinondisulfosäure	358	560. α -Picolin	402
502. 1, 7-Anthrachinondisulfosäure	359	561. β -Picolin	403
503. 1, 8-Anthrachinondisulfosäure	360	562. γ -Picolin	403
504. 2, 6-Anthrachinondisulfosäure	360	563. Piperidin	404
505. 2, 7-Anthrachinondisulfosäure	361	564. Picolinsäure	404
506. o-Sulfobenzoesäure	364	565. Nicotinsäure	405
507. Saccharin	364	566. Isonicotinsäure	406
508. Anilin	365	567. Trigonellin	406
509. Acetanilid	366	568. Chinolinsäure	407
510. Methylanilin	367	569. Lutidinsäure	408
511. Dimethylanilin	368	570. Isocinchomeronsäure	408
512. Äthylanilin	369	571. Dipicolinsäure	409
513. Diäthylanilin	369	572. Cinchomeronsäure	409
514. Diphenylamin	370	573. Dinicotinsäure	409
515. o-Toluidin	370	574. Chinolin	410
516. m-Toluidin	372	575. Isochinolin	410
517. p-Toluidin	372	576. Chinaldin	411
518. α -Naphthylamin	373	577. Acridin	411
519. β -Naphthylamin	374	578. Chinaldinsäure	412
520. o-Phenylendiamin	375	579. Cinchoninsäure	412
521. m-Phenylendiamin	376	580. Theobromin	413
522. p-Phenylendiamin	377	581. Theophyllin	414
523. Benzidin	377	582. Coffein	414
524. Tyrosin	379	583. Harnsäure	415
525. 2-Aminonaphthalinsulfosäure-1	379	584. Adenin	416
526. 4-Aminonaphthalinsulfosäure-1	380	585. Guanin	417
527. 5-Aminonaphthalinsulfosäure-1	380	Sachverzeichnis	418

Abkürzungen.

- A. = Liebigs Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de Chimie.
Act. fenn. = Acta Chemica Fennica.
Ak. = Akademieschriften.
Am. = American chemical Journal.
Am. soc. = Journal of the American Chemical Society.
Am. J. Pharm. = American Journal of Pharmacy.
Am. J. sc. = American Journal of Science.
Ann. Sc. Fenn. = Annales Academiae Scientiarum Fennicae.
Ann. Chim. appl. = Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. = Annales des Falsifications.
Ann. Phys. = Annales de Physique.
Arch. = Archiv der Pharmazie.
Arch. Path. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ap.Ztg. = Apotheker-Zeitung.
Arb.Ges.A. = Arbeiten aus dem Kaiserlichen [Reichs-] Gesundheitsamte.
Arch. farm. sp. = Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini.
Arch. Hyg. = Archiv für Hygiene.
Ark. Kem. = Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.
Atti Linc. = Atti della Reale Accademia dei Lincei.
B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
B. d. pharm. Ges. = Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft.
Bioch. = Biochemische Zeitschrift.
Bioch. J. = Biochemical Journal.
Boll. ch. farm. = Bolletino chimico farmaceutico.
Bull. = Bulletin de la Société Chimique de France.
C. = Chemisches Zentralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
Ch. Ind. = Chemische Industrie.
Ch. News = Chemical News.
Ch. Rev. = Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie.
Ch. Umsch. = Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze.
Ch. Week. = Chemisch Weekblad.
Ch. Ztg. = Chemiker-Zeitung.
D.A.B. = Deutsches Arzneibuch.
DPA. = Deutsche Patentanmeldung.
DRP. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
Diss. = Dissertation.
F. = Schmelzpunkt.
F. = Festschrift.
Frdl. = Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation.
G. = Gazzetta Chimica Italiana.
Gildemeister, Hoffmann = Die ätherischen Öle, 3. Auflage.
Giorn. farm. chim. = Giornale di farmacia, di Chimica e di Scienze Affini.
Hab. = Habilitationsschrift.
Hel. = Helvetica Chimica Acta.
J. = Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie.
J. biol. chem. = Journal of Biological Chemistry.
J. chim. phys. = Journal de Chimie physique.
J. phys. chem. = Journal of Physical Chemistry.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Franklin Inst. = Journal of the Franklin Institute.
J. Gas. = Journal für Gasbeleuchtung.

- J. Landw. = Journal für Landwirtschaft.
J. pharm. chim. = Journal de Pharmacie et de Chimie.
J. physiol. = Journal of Physiology.
Ind. eng. ch. = Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
Kp = Siedepunkt.
L.V.St. = Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
Lunge, Berl = Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden.
M. = Monatshefte der Chemie.
M. = Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 5. Aufl.
M₄ = Dasselbe, 4. Auflage.
Melliand = Melliands Textilberichte.
Mitt. Leb. Hyg. = Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene.
Nat. = Naturwissenschaften.
Öf. Fi. = Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Öf. Sv. = Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar.
Öst. Ch. Ztg. = Österreichische Chemiker-Zeitung.
P. = Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie.
Perf. Rec. = American Perfumer and Essential Oil Revue.
Pflüg. = Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere.
Ph. Z. H. = Pharmazeutische Zentral-Halle.
Ph. Week. = Pharmaceutisch Weekblad.
Pharm. J. = Pharmaceutical Journal.
Philippine J. Sc. = Philippine Journal of Science.
Proc. = Proceedings of the Chemical Society.
Prog. = Programmarbeit.
Phys. Rev. = Physical Review.
R. = Referat.
Rec. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rosenthaler = Der Nachweis organischer Verbindungen. 2. Auflage.
Russ. = Journal der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft.
Soc. = Journal of the Chemical Society of London.
Soc. Ind. = Journal of the Society of Chemical Industry.
Spl. = Supplementband.
Schimmel = Berichte von Schimmel & Co.
Schweiz. Woch. = Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmazie.
Trans. = Transactions.
V. Meyer, Jacobson = Lehrbuch der organischen Chemie.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. an. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. anal. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. Biol. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Farb. = Zeitschrift für Farbenchemie.
Z. Koll. = Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide.
Z. Kr. = Zeitschrift für Kristallographie.
Z. Nahr. = Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel.
Z. öff. = Zeitschrift für öffentliche Chemie.
Z. phys. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. physiol. = Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. Zuck. = Zeitschrift für Zuckerindustrie des tschechoslowakischen Republik.

Einleitung.

In dem vorliegenden Buche sind fast durchgängig nur solche Reaktionen behandelt worden, die für die einzelnen Substanzen spezifisch oder zum mindesten charakteristisch sind.

Bezüglich allgemeiner Reaktionen, Darstellung von Derivaten u. dgl. sei auf des Verfassers „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“, 5. Auflage, Berlin: Julius Springer 1931, verwiesen; Analoges gilt von den quantitativen Bestimmungsmethoden.

Ergänzend sei Folgendes der Beachtung empfohlen:

*Identifikation von aliphatischen Monohalogenverbindungen mittels 3-Nitrophthalimid*¹. 100 g 3-Nitrophthalsäure, 100 g Ammoniumcarbonat und 220 ccm 95 proz. Essigsäure werden bis zur Bildung einer homogenen Lösung erwärmt, dann 180 ccm abdestilliert. Der Rückstand wird in 500 ccm Wasser gegossen, das ausgefallene Imid in 300 ccm Wasser eingerührt und verd. Sodalösung zugegeben, bis Lackmuspapier sich blau färbt. Man krystallisiert aus Aceton um. Glänzende, gelbe Schuppen, *F.* 216°.

In 20 g 3-Nitrophthalimid in 200 ccm Aceton werden 6 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol eingerührt. Das Kaliumsalz fällt sofort aus. Man trocknet bei 105°.

10 g 3-Nitrophthalimidkalium werden mit 8—10 ccm des Halogenderivats langsam auf 120—200° erhitzt, bis eine homogene Schmelze entstanden ist (mindestens 10 Stunden). Die erstarrte Masse wird mit 50 ccm Wasser ausgekocht, der Rückstand mit 50—100 ccm Alkohol extrahiert und die nach dem Erkalten ausgefallenen Krystalle aus Schwefelkohlenstoff (evtl. Alkohol oder Eisessig) umkrystallisiert, wobei, wenn nötig, Tierkohle angewendet wird. Vom 3-Nitrophthalimid unterscheiden sich die Derivate durch ihre leichte Löslichkeit in Benzol.

*Bromdampfmethode von ROSSMANN*² zur Bestimmung von Substanzen mit Doppelbindung. Auf gewogene, kantengeschliffene Glasplatten 2 × 7,5 cm wird etwa 1 mg Substanz möglichst gleichmäßig aufgerieben. Bei der Halbmikromethode, die genauer ist (2%), verwendet man Platten 9 × 12 cm und etwa 10 mg Substanz.

Man verwendet einen nicht tubulierten Exsiccator, den man durch vorheriges Hineinstellen eines mit Brom beschickten Gefäßes mit Bromdampf erfüllt hat. Knapp vor dem Einbringen der Substanz wird dieses Gefäß aus dem Exsiccator entfernt. Man arbeitet bei vollkommenem Abschluß von Licht. Nach 1/2 Stunde läßt man die Platten 5 Minuten an der Luft liegen und bringt dann im Vakuum über Ätzkali, oder bei 105° unter normalem Druck, in kurzer Zeit zur Gewichtskonstanz.

$$\text{Doppelbindungszahl} = \frac{\text{Bromaufnahme} \times \text{Mol.-Gew.}}{\text{Einwage} \times 159,8}.$$

Prüfung auf Vollständigkeit der Anlagerung kann durch erneutes Bromieren erreicht werden.

¹ SAH, MA: B. 65, 1630 (1932).

² ROSSMANN: B. 65, 1848 (1932).

3, 5-Dinitrobenzoesäureester der Alkohole¹. Man arbeitet am besten nach der Pyridinmethode. Nebenher entstandenes Dinitrobenzoesäureanhydrid, *F.* 219 bis 221° (aus Toluol), ist in Äther praktisch unlöslich und kann daher leicht entfernt werden.

Zur Herstellung der α -Naphthylaminverbindungen $\text{RO} \cdot \text{COC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ löst man den Ester in möglichst wenig Äther und fällt kalt mit großem Überschuß an α -Naphthylamin in wenig 80proz. Alkohol. Die ausfallende Verbindung wird sofort mit 80proz. Alkohol und Wasser gewaschen, aus Ligroin oder Ligroin-Toluol umkrystallisiert.

Anthrachinon- β -carbonsäureester². Einige Tropfen des zu charakterisierenden Alkohols, der möglichst trocken sein soll, werden mit der Lösung von reinem Anthrachinon- β -carbonsäurechlorid in abs. Benzol versetzt, mit abs. Äther verdünnt und trockenes Pyridin im Überschuß zugegeben. Man läßt verschlossen längere Zeit stehen oder erhitzt (in welchem Fall kein Äther vorhanden sein soll) kurze Zeit zum Sieden. Man filtriert, wäscht mit Äther nach, schüttelt das Filtrat gründlich mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert evtl. nochmals und schüttelt kurz mit 1 ccm 50proz. Kalilauge. Die abgegossene Lösung wird mit 1 ccm frischer Lauge 15 Minuten energisch auf der Maschine geschüttelt, dekantiert, filtriert und die Lösungsmittel abdestilliert. Der erstarrte Rückstand wird durch Erhitzen im Vakuum getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert.

p-Nitrobenzylester³. *p*-Nitrobenzylbromid [nach WACHENDORF: *A.* 185, 271 (1877)] aus *p*-Nitrotoluol durch mehrstündiges Erhitzen mit der berechneten Menge Brom auf 125—130° im Einschlußrohr. Aus verd. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. Feine, farblose Nadeln, *F.* 99°. 1 g Reagens wird in 15 ccm siedendem 63proz. Alkohol gelöst und die berechnete Menge des Natriumsalzes der zu untersuchenden Säure zugegeben und gekocht. Einbasische Säuren werden 1 Stunde, zweibasische 2 Stunden, dreibasische 3 Stunden gekocht. Man läßt erkalten und fällt, wenn nötig, mit Wasser. Man krystallisiert aus verd. Alkohol um.

p-Nitrobenzylphthalsäureester⁴ $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOR} \\ \text{COOCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$. Etwa 1 g Natriumsalz des sauren Phthalsäureesters wird mit 5 ccm Wasser und 10 ccm 95proz. Alkohol versetzt und mit 1 g *p*-Nitrobenzylbromid, *F.* 99° (aus verd. Alkohol), 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser und krystallisiert aus verd. Alkohol um.

p-Nitrobenzoesäureester stellt man nach HENSTOCK⁵ am besten folgendermaßen dar: Die Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd und 1 g Natriumacetat (mit 3 H_2O) in der wässerigen Lösung des zu untersuchenden Alkohols wird bei -15° mit Nitrobenzoylchlorid geschüttelt, das in Mengen von ca. 1 g zugesetzt wird. Schließlich wird mit Wasser verdünnt, geschüttelt und bis zur Klärung stehengelassen.

Phenacylester⁶. Zu 20 g Acetophenon, gelöst in 30 g Eisessig, fügt man langsam und unter stetem Schütteln 28 g Brom. Zum Schluß der Operation setzt man die Flasche auf einige Minuten in heißes Wasser. Man kühlt ab, gießt in Eiswasser und saugt nach 1 Stunde ab. Phenacylbromid fast farblose Krystalle, *F.* 50°. Darstellung der Ester wie weiter unten angegeben. Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

p-Chlor(Brom, Jod)phenacylbromid⁷. Darstellung. 112 g Chlorbenzol (157 g Brombenzol, 204 g Jodbenzol), 85 g Acetylchlorid, 150 g Aluminiumchlorid und

¹ REICHSTEIN: *Hel.* 9, 799 (1926).

³ REID: *Am. soc.* 39, 126 (1917).

⁵ HENSTOCK: *Soc.* 1933, 216.

⁷ JUDEFIND, REID: *Am. soc.* 42, 1044 (1920).

² REICHSTEIN: *Hel.* 9, 805 (1926).

⁴ REID: *Am. soc.* 39, 1250 (1917).

⁶ RATHER, REID: *Am. soc.* 41, 75 (1919).

250 g Schwefelkohlenstoff werden angewendet. Chlorbenzol, Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff werden am Rückflußkühler innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde mit dem Acetylchlorid versetzt. Zum Einleiten der Reaktion taucht man das Gefäß kurze Zeit in warmes Wasser, später kühlt man nach Bedarf. Wenn die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab. Der Rückstand wird durch Eisstückchen zersetzt, das abgeschiedene Öl im Vakuum, dann bei gewöhnlichem Druck (bei 230—240°) destilliert. Das so erhaltene p-Chloracetophenon wird in der doppelten Menge Eisessig gelöst, langsam 1 Mol Brom eingetragen, nach Beendigung der Reaktion auf 0° abgekühlt, die Ausscheidung zentrifugiert und aus möglichst wenig 95proz. Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Feine, farblose Krystalle, *F.* 96,5°.

p-Bromacetophenon *F.* 51°, p-Bromacetyl bromid feine, farblose Krystalle (3mal aus Alkohol), *F.* 109,7°.

p-Jodacetophenon feine, gelbe Krystalle, *F.* 83,5° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacylbromid schwach gelbe, feine Krystalle, *F.* 113,5° (aus Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther oder Benzol).

Darstellung der Ester. 0,5—1 g des Reagens wird mit der berechneten Menge des Natrium- oder Kaliumsalzes, das in Wasser gelöst ist, und mit 10 ccm 95proz. Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt; einbasische Säuren 1 Stunde, zweibasische 2 Stunden, dreibasische 3 Stunden lang. Man bewirkt Ausscheidung des Reaktionsprodukts durch Abkühlen (evtl. auf 0°).

*Allophanate*¹. Man erhitzt Cyansäure in einem Verbrennungsrohr in sehr langsamem Kohlendioxidstrom von vorn nach rückwärts zur dunklen Rotglut. Das vordere Ende des Rohres taucht in den Alkohol, der gut gekühlt ist. Es tritt Erhitzung und meist plötzliche Krystallisation ein. Nach dem Erkalten verreibt man mit trockenem Äther. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Äther, trocknet und krystallisiert aus abs. Alkohol, Benzol oder Aceton um.

*β-Anthrachinonylisocyanat*². Darstellung. *β*-Aminoanthrachinon wird mit in Toluol gelöstem Phosgen im Rohr 4 Stunden auf 99—102° erhitzt, wiederholt mit siedendem Toluol extrahiert und die Lösung unter Feuchtigkeitsabschluß erkalten gelassen. Das eingeengte Filtrat liefert gelbe Krystalle, *F.* 163—165,5°. Zur Darstellung der Urethane kocht man den betr. Alkohol mit dem Reagens in siedendem Xylol einige Minuten.

*4'-Jodidiphenyl-(4)-isocyanat*². Darstellung. 70 g 4'-Jod-4-aminodiphenyl [GELMO: B. 39, 4176 (1906)] werden unter Feuchtigkeitsabschluß in 1200 g heißem Toluol gelöst, rasch abgekühlt, in die Suspension unter Kühlung 1350 g Phosgen geleitet. Dann wird innerhalb einer Stunde auf 90° gebracht, 2 Stunden gekocht, im Vakuum auf 100 ccm eingeeengt. Hellgelbe Krystalle, *F.* 100—101°. Man hebt das Präparat im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd auf. Darstellung der Urethane wie oben.

*Bestimmung von Alkoholen durch Acetylierung*³. *M.* 332.

10 ccm der Probe werden mit dem gleichen Volumen chlorfreien Essigsäureanhydrids und etwa 2 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stunde zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten unter wiederholtem Schütteln $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann im Scheidetrichter mit Kochsalzlösung neutral gewaschen. Das acetylierte Produkt wird mit wasserfreiem Natriumsulfat ge-

¹ BÉHAL: C. r. 168, 945 (1919) — Bull. (4) 25, 475 (1919).

² KAWAI: Sc. pap. inst. phys. ch. res. Tokyo 13, 260 (1930).

³ Schimmel 1894 II, 65. — WOLFF: Ch. Umsch. 29, 2 (1922). — Gildemeister, Hoffmann I, 724 (1928). Durch Anwendung butylalkoholischer [PARDEE, HASCHE, REID: Ind. eng. ch. 12, 481 (1920) — Schimmel 1920, 95] oder besonders benzylalkoholischer [SLACK: Chemist Druggist 87, 673 (1915)] Lauge kann die Verseifungszeit sehr abgekürzt werden.

trocknet und 1,5—2 g mit 20—30 ccm alkoholischer $n/2$ -Kalilauge durch ein-
stündiges Kochen verseift.

$$\% \text{ Alkohol} = \frac{a \cdot m}{20 \cdot (s - a \cdot 0,021)},$$

m = Mol.-Gew. des Alkohols, a = verbrauchte ccm $n/2$ -Lauge, s = Acetylprodukt in g.

p-[Diphenyl]urethane, *p*-Xenylurethane. Darstellung von *p*-Xenylisocyanat¹. Diphenyl wird in Eisessig mit Salpetersäure 1,5 nitriert und mit Eisenfeile und verdünnter Salzsäure zu *p*-Aminodiphenyl, *F.* 50—52°, reduziert². 60 g Xenylamin werden in 1500 ccm warmem Toluol gelöst, Phosgen eingeleitet, gleichzeitig erwärmt, bis nach 2 Stunden der Siedepunkt erreicht ist und bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung weitergekocht. Dann wird das Toluol abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin (40—60°) umkrystallisiert. Xenylisocyanat *F.* 56°, *Kp.* 283° (u. Zers.).

Darstellung der Urethane. Die hydroxylhaltige Substanz wird mit einem geringen Überschuß des Reagens 1 Stunde auf 100° erhitzt. Das entstandene Urethan wird aus Alkohol, Benzol oder Benzol-Ligroin umkrystallisiert und von unlöslichem symm. Di-*p*-xenylharnstoff, *F.* 312°, getrennt.

p-Nitrophenylurethane³. 500 ccm Äthylacetat werden in einem 5-Liter-Kolben mit Phosgen gesättigt und eine Lösung von 150 g *p*-Nitroanilin in 1500 ccm Äthylacetat innerhalb $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden eingetropt, wobei man, wenn nötig, erwärmt, um größere Abscheidung von *p*-Nitroanilinchlorhydrat zu verhindern. Ein steter Strom von Phosgen wird durch die Flüssigkeit geleitet, zum Schluß wird schwach gekocht. Nach Beendigung des Eintropfens der Nitroanilinlösung läßt man noch 5 Minuten Phosgen durchstreichen, destilliert dann das Äthylacetat ab, kocht den Rückstand mit 800 ccm Kohlenstofftetrachlorid, filtriert, destilliert $\frac{2}{3}$ des Tetrachlorkohlenstoffs ab. Das *p*-Nitrophenylcarbamylochlo-
rid wird aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, wobei es in das Isocyanat über-
geht⁴. Lichtgelbe Nadeln, *F.* 57°. Zur Darstellung der Urethane versetzt man die benzolische Lösung des Reagens mit einem kleinen Überschuß des betr. Alkohols. Die Reaktion pflegt nach 5 Minuten beendet zu sein. Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand unter Zusatz von Tierkohle mit Tetrachlorkohlenstoff gekocht, filtriert und stark konzentriert.

p-Phenylphenacylester⁵. Darstellung von *p*-Phenylacetophenon. 120 g Diphenyl, 236 g Aluminiumchlorid und 700 ccm trockner Schwefelkohlenstoff werden unter Rühren zum schwachen Sieden erhitzt, 85 g Essigsäureanhydrid innerhalb einer Stunde eingetropt und 1 Stunde weitergekocht. Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen und Salzsäure zugefügt. Die gut gewaschene und getrocknete Ausscheidung und der Rückstand von der Schwefelkohlenstofflösung werden bei 18 mm destilliert. *Kp.* 195—210°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol *F.* 120—121°. *p*-Phenylphenacylbromid. 36 g Phenylacetophenon werden in 200 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst und dann möglichst weit abgekühlt, ohne daß Krystallisation eintritt. 29,4 g Brom werden langsam zugesetzt. Die Temperatur darf nicht 45° überschreiten. Nach 2 Stunden wird mit Eis-Kochsalz gekühlt, filtriert, mit etwas kaltem Eisessig und zweimal mit je 50 ccm kaltem Wasser gewaschen. Man krystallisiert aus 95proz. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. *F.* 125,5°.

¹ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

² MORGAN, WALLS: Soc. Ind. **49**, 15 (1930).

³ SHRINER, COX: Am. soc. **53**, 1601, 3186 (1931).

⁴ VAN HOOGSTRAATEN: Diss. Leiden 1931 — Rec. **51**, 418 (1932).

⁵ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3718 (1930).

Darstellung der Ester. 0,005 Mol der Säure und 5 ccm Wasser werden mit 0,0025 Mol Soda versetzt. Die Lösung muß gegen Lackmus schwach sauer sein. (evtl. noch etwas Säure zufügen). Man setzt 10 ccm Alkohol und evtl. noch so viel Wasser zu, daß die Lösung klar bleibt, und kocht mit 0,005 Mol des Reagens $\frac{1}{2}$ —3 Stunden am Rückflußkühler. Wenn sich der Ester beim Erkalten nicht abscheidet, wird die Lösung eingeeengt.

*Oxydation von aliphatischen Alkoholen zu Aldehyden (Ketonen)*¹. Man benutzt die BECKMANNsche Mischung (M. 243): 1 ccm Alkohol wird mit 2—8 Tropfen des Reagens kurze Zeit zum Sieden erhitzt, abgekühlt und bis zur Klärung der oberen Schicht stehengelassen oder zentrifugiert. In ein kleines Reagensrohr werden einige Körnchen o-Nitrobenzaldehyd und ein Teil der aldehyd- (keton-) haltigen Flüssigkeit sowie die 2—3fache Menge 2n-Natronlauge gegeben. Man schüttelt $\frac{1}{2}$ Minute. Teils schon beim Schütteln, teils beim Stehenlassen werden folgende Färbungen sichtbar:

Methylalkohol. Grüne, beständige Färbung.

Äthylalkohol. Grün, dann langsam gelb, braungelb, braunrot.

Isopropylalkohol. Grün, dann langsam gelb, braunrot. Es bilden sich in der Flüssigkeit, die allmählich wieder gelb werden kann, blaue Flocken.

n-Propylalkohol. Schnell über violett zu weinrot. Es bilden sich 2 Schichten. Obere schwarzrot, langsam heller werdend, schließlich rot. Untere rotbraun.

Isobutylalkohol. 2 Schichten. Lange Zeit farblos. Nach vielen Stunden obere gelbgrün, untere orange gelb.

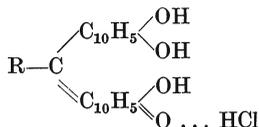
n-Butylalkohol. Färbt sich erst nach wiederholtem Schütteln. Obere Schicht rot, untere violett bis stahlblau, allmählich verblassend.

Isoamylalkohol. Wie Isobutylalkohol.

Oxydation der Alkohole mit Wasserstoffsperoxyd, Chinhydroneisen und Eisentannat: STÖECKLIN: C. r. 150, 143 (1910).

Ein ausgezeichnetes *Aldehydreagens* von allgemeiner Anwendbarkeit hat RAUDNITZ² im 1, 4-Dioxynaphthalin aufgefunden. Das Reagens muß sorgfältig gereinigt werden, muß namentlich beim Erwärmen mit Eisessig bei Gegenwart konz. Salzsäure farblos bleiben, oder nur ganz schwache Rosafärbung zeigen.

Einige Milligramme Dioxynaphthalin werden in 2 ccm reinem Eisessig gelöst. Mit geringen Aldehydmengen tritt, oft schon in der Kälte, sicher nach kurzem Erwärmen intensive Rot- bis Rotviolett färbung ein, infolge Entstehung eines Triphenylmethanfarbstoffs:



Das Verfahren wurde bei aliphatischen (auch hochmolekularen³), aromatischen und Pyridinaldehyden⁴ sowie auch Dialdehyden⁵ erprobt.

*Mikrochemischer Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone*⁶. Man verwendet oben platt abgeschnittene und etwas plangeschliffene Mikrobecherchen aus Jenaer Glas, 10—25 mm hoch, lichte Weite 10—15 mm. Die verwendeten Flüssigkeiten (0,03—0,5 ccm) dürfen höchstens 20% Alkohol enthalten. Die Becher werden

¹ WEBER, KOCH: Ch. Ztg. 57, 73 (1933).

² RAUDNITZ, PULUJ: B. 64, 2214 (1931).

³ HERMINE MATHIOWETZ: Privatmitteilung.

⁴ GRAF: J. pr. (2) 134, 179, 181, 183, 186 (1932).

⁵ KARRER, BENZ, RAUDNITZ, STOLL, TAKAHASHI: Hel. 15, 1403, 1410 (1932).

⁶ WEISS: Diss. Jena 1926. — GRIEBEL, WEISS: Mik. 5, 146 (1927).

sofort nach Einbringen der Probe mit einem Deckgläschen, das man durch Hin- undherreiben zwischen den Fingern schwach angefettet hat, bedeckt, das auf der Unterseite ein Reagenströpfchen von annähernd 2 mm Durchmesser trägt. Man läßt die Becherchen auf einem schwach geheizten, mit Tonplatten bedeckten Wasserbade stehen, bis im hängenden Tropfen makroskopisch krystalline Ausscheidungen zu erkennen sind, oder sich ein Beschlag von zahlreichen *kleinen* Wassertröpfchen an dem Deckgläschen gebildet hat. Manchmal tritt Krystallisation erst (10—20 Minuten) nach dem Erkalten ein.

Von Semicarbazidchlorhydrat verwendet man eine 30proz. wässerige Lösung, von den Nitrophenylhydrazinen gesättigte Lösungen in 15proz. Essigsäure, von Nitrobenzhydraziden gesättigte Lösungen in 15- und 30proz. Essigsäure.

1, 3-Dimethylbarbitursäure¹ [fast farblose, seidenglänzende Prismen mit dachförmigem Ende, *F.* 123° (aus Alkohol; aus Benzol² mit 1 Krystallbenzol)] wird von AKABORI² als Aldehydreagens empfohlen. Die Derivate zeigen scharfe Schmelzpunkte und entstehen in sehr guter Ausbeute.

Man erhitzt eine wässerige oder wässerig-alkoholische Lösung der Komponenten einige Minuten auf dem siedenden Wasserbade und fällt dann mit Wasser.

*Argentometrische Aldehydbestimmung*³. 1. Makromethode für rasch reagierende Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd).

Zu 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung im 100-ccm-Meßkolben werden 5—10 ccm Aldehydlösung (5—45 mg) mittels Nachwaschpipette⁴ und unter Umschwenken 12,5 ccm $\frac{n}{5}$ reinste Natronlauge gegeben. Nach 2 Minuten Schütteln Zugabe von 6,3 ccm Lauge. 3 Minuten schütteln, dann 5 Minuten energisches Umschwenken im siedenden Wasserbad (Kolben nach und nach tiefer eintauchen). Darauf 1 ccm Wasser, dann 5 ccm n-Kalilauge zufügen, 5 Minuten umschwenken. Nach Abkühlen Zugabe von 5 ccm 20proz. Schwefelsäure, Auffüllen auf 100 ccm (20°). Nach gutem Durchmischen Filtration⁵; erste 20 ccm Filtrat verwerfen. 50 ccm Filtrat (Nachwaschpipette) werden mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumjodidlösung übertritiert und nach Zugabe von 20 ccm Wasser, 2 ccm $\frac{n}{500}$ -Kaliumjodat und 2 ccm 1proz. Stärkelösung (mit $\frac{n}{500}$ -Silbernitrat entfärbt) mit $\frac{n}{10}$ -Silberlösung zurücktritiert⁶.

Blinde Probe erforderlich. Auf 0,2% genau.

Noch genauer (bis 0,01%) ist folgendes Verfahren. In den 100-ccm-Kolben werden gegeben: 0,5 ccm Magnesiumsulfatlösung, 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat (Nachwaschpipette; auf Kochsalz eingestellt⁴) und 10 ccm Aldehydlösung (Nachwaschpipette) mit 5—45 mg Aldehyd. Hierzu unter Umschwenken 13 ccm $\frac{n}{5}$ -Natronlauge aus schnell ablaufender Bürette. Nach Aufsetzen des Glasstopfens 5 Minuten kräftig schütteln, 5,7—6 ccm $\frac{n}{5}$ -Natronlauge zugeben, nochmals 5 Minuten schütteln. Stopfen abnehmen, mit 1 ccm Wasser abspülen. Unter dauerndem Schwenken in Absätzen von je 10 Sekunden 5 ccm n-Kalilauge in Portionen von etwa 1 ccm zugeben. 2 Minuten umschwenken. Stufenweise mit 5 ccm 20proz. Schwefelsäure neutralisieren. Auf 100 ccm auffüllen (20°), gut durchmischen. Von der filtrierten Lösung (wie oben) 50 ccm mit $\frac{n}{100}$ -Jodkalium und Silbernitrat titrieren. Blinde Probe.

2. Für langsamer reagierende Aldehyde (Propionaldehyd bis Benzaldehyd) siehe S. 56.

3. Mikrobestimmung (ausgearbeitet für Acetaldehyd 0,1—0,4 mg). In einem 800-ccm-Bechergläse befinden sich 5 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung, 5 ccm $\frac{n}{2}$ -Aluminiumsulfatlösung und 90 ccm Wasser. Hierzu kommen 0,5 ccm einer Lösung, die aus Wasserglas 1,380 durch Verdünnen 1 : 50 hergestellt wird. Unter leb-

¹ BLTZ, WITTEK: B. 54, 1037 (1921).

² AKABORI: B. 65, 141 (1932).

³ PONNDORF: B. 64, 1913 (1931).

⁴ PONNDORF: Z. anal. 84, 299 (1931).

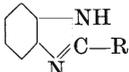
⁵ Rundfilter Schleicher & Schüll Nr. 589.

⁶ PONNDORF: Z. anal. 85, 5 (1931).

haftem Schwenken des Becherglases gibt man auf einmal 100 ccm $6^n/100$ -Natronlauge zu. Man gießt in einen 250-ccm-Meßkolben um und füllt auf 250 ccm auf. Die Flüssigkeit wird nach Zugabe von Schwefelsäure auf $n/100$ -Jodkaliumlösung eingestellt.

Im 25-ccm-Meßkolben wird der Aldehyd (0,04—0,4 mg in 2 ccm Wasser) und 10 ccm Silberoxydlösung rasch mit 1 ccm $n/10$ -Natronlauge gemischt und 2 Minuten in siedendem Wasser erhitzt. Man gibt $1/2$ ccm Wasser zu, dann unter kurzem Schwenken 5 ccm n-Kalilauge und erhitzt noch 5 Minuten. Dann wird eine kalte Mischung von 1 ccm 25proz. Kalilauge und 2 ccm 50proz. Schwefelsäure zugefügt, noch 5 Minuten erhitzt, auf 20° abgekühlt, auf 75 ccm aufgefüllt, zweimal durch das gleiche Faltenfilter (Nr. 590, 4,5 cm Durchmesser) filtriert und mit Stärke (wie oben) und $n/100$ -Jodkalium- und Silbernitratlösung aus Mikrobüretten titriert. Blinde Probe. Auf $\pm 1\%$ genau.

Noch geringere Aldehydmengen (0,001—0,08 mg) können nach einer abgeänderten Methode bestimmt werden (a. a. O. 1922).

Benzimidazole¹  · o-Phenylendiamin und Fettsäure (kleiner Über-

schuß) werden unter Feuchtigkeitsabschluß 8 Stunden am Steigrohr auf 140 — 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Alkohol gelöst, neutralisiert (mit alkoh. Lauge oder Barythydrat), evtl. filtriert, eingedampft, mit Benzol extrahiert, der Rückstand im Vakuum destilliert, dann unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Die Benzimidazole der hochmolekularen Säuren fallen (unrein) schon beim Erkalten der alkoholischen Lösung aus. Namentlich für die Identifikation der mittleren Fettsäuren geeignet.

*Bestimmung von Fettsäuren als Bleisalze*². Die petrolätherische oder ätherische Lösung wird (ca. 1 g Säure) in einem starkwandigen Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt mit 5 g Bleioxyd und einigen Stückchem bei 100° getrocknetem Bimsstein geschüttelt und unter Benutzung eines VICTOR MEYERSchen Tiegelrockners unter Minderdruck (12 mm) eingedampft. Die Gewichtszunahme ergibt den Säuregehalt.

*Mikrochemischer Nachweis der flüchtigen Fettsäuren*³.

Ceronitrat. 20proz. Lösung. Ende der Krystallbildung nach längstens 30 bis 40 Stunden. Optimale Menge des Reagenszusatzes muß ausprobiert werden. Sind die Salze in solcher Menge vorhanden, daß das Reaktionsprodukt vom Flüssigkeitstropfen nicht in Lösung gehalten werden kann, so verwendet man eine dampfgesättigte Kammer. Ist Abdunsten erforderlich, so geschieht dies unter dem Glassturz.

Mit freien Säuren ist keine Salzbildung zu erreichen. Zum Neutralisieren kann man Magnesiumoxyd verwenden.

Thoriumnitrat. 20proz. Nur für Salze, beim Eintrocknen des Lösungstropfens.

Mercuronitrat. Man zerdrückt ein Kryställchen zu nicht zu feinem Pulver und setzt seitlich den Flüssigkeitstropfen zu. Man kann Salze und freie Säuren verwenden. Für Gemische von Säuren unbrauchbar.

Silbernitrat. Verfahren wie bei Mercuronitrat. Nur für Salze.

Kupfersalze. Für freie Säuren Cuprioxyd oder Kupferacetat. Für Alkali- oder Ammoniumsalze Kupfercarbonat in gesättigter Lösung, für schwer lösliche Krystalle Kupferniträt. Optimale Menge des Reagens (gewöhnlich kleiner Überschuß) auszuprobieren.

¹ SEKA, MÜLLER: M. 57, 97 (1931).

² BOSSEHARD, COMTE: Mitt. Leb. 7, 334 (1916) — Hel. 1, 251 (1918).

³ KLEIN, WENZL: Mik. 11, 73 (1932).

p-Brombenzolsulfamide¹. *p*-Brombenzolsulfosäurechlorid, *F.* 75° (aus Petroläther), wird mit einem kleinen Überschuß desamins versetzt und zur Einleitung der Reaktion, wenn nötig, angewärmt. Nach wenigen Minuten pflegt die Umsetzung beendet zu sein. Man wäscht mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Die Derivate des Methylamins, Dimethylamins und Piperidins werden durch Behandeln der wässrigen Lösung ihrer Chlorhydrate mit Brombenzolsulfochlorid und Lauge in üblicher Weise dargestellt.

m-Nitrobenzolsulfamide². Darstellung wie bei den Bromderivaten oder durch Erwärmen des Reagens mit dem Amin und verdünnter Natronlauge. Die Derivate der primären Amine sind alkalilöslich und dadurch leicht von sekundären Aminen zu trennen.

*Benzylsulfonamide*³. 2 Mol desamins werden mit 1 Mol Benzylsulfochlorid in Benzollösung zur Reaktion gebracht. Das ausgeschiedene Aminochlorhydrat wird entfernt, das Filtrat eingedampft und aus verdünntem Alkohol 2—3mal umkrystallisiert.

p-Toluolsulfosäuremethylester⁴ gibt mit vielen tertiären Aminen quaternäre Ammoniumverbindungen von scharfem Schmelzpunkt. 1 g Amin wird mit 2—3 g des Reagens in 10 ccm trockenem Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Das Reaktionsprodukt wird in möglichst wenig verdünntem Alkohol gelöst und mit Äthylacetat gefällt.

*Phenylsenfölderivate*⁵ primärer aromatischer Amine werden erhalten, wenn die berechneten Mengen desamins und von Phenylsenfö in Alkohol gelöst einige Minuten gekocht werden. Man krystallisiert

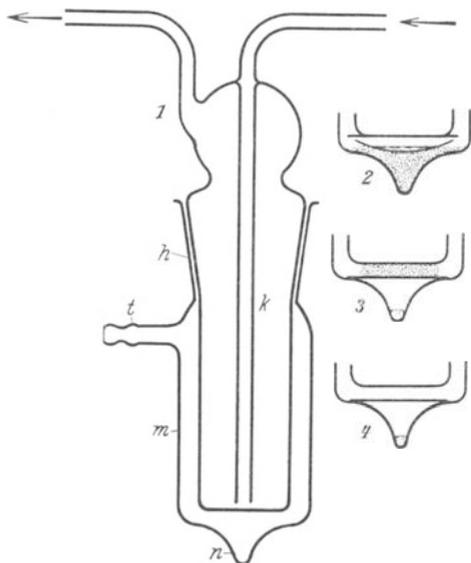


Abb. 1. Apparat für Mikrosublimation unter vermindertem Druck.

2 Totalkühlung (Sandbad). 3 Paraffinölkühlung.
4 Distanzkühlung.

aus siedendem Alkohol um. Analog reagiert *o*-Tolylsenfö.

*Mikrochemische Trennung der aliphatischen Aminosäuren*⁶.

Vorproben. 1. Ninhydrinreaktion. Die wässrige, neutrale Lösung von ein wenig Substanz wird mit einigen Tropfen einer Lösung von 0,1 g Ninhydrin in 40 ccm Wasser gekocht. Bei Anwesenheit von Aminosäuren blaue bis blauviolette Färbung⁷.

2. Etwas Substanz wird in einem größeren Tropfen 10proz. wässrigen Natriumbicarbonats gelöst und ein ganz kleines Tröpfchen 25proz. Mercuriacetat zugegeben. Bei Anwesenheit von Aminosäuren geht die körnige Fällung von Gelb in Weiß, bei Fehlen von Gelb in Rotorange über.

Sublimation im Vakuum bei 300° unter Totalkühlung. Das Verfahren wird durch Abb. 1 erläutert.

Die *sublimierbaren Aminosäuren* werden folgendermaßen unterschieden:

¹ MARVEL, SMITH: Am. soc. **45**, 2697 (1923).

² MARVEL, KINGSBURY, SMITH: Am. soc. **47**, 166 (1925).

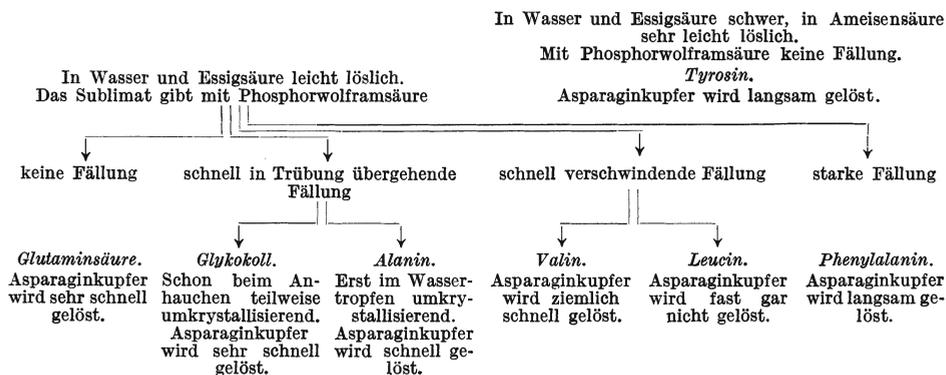
³ JOHNSON, AMBLER: Am. soc. **36**, 385 (1914). — MARVEL, GILLESPIE: Am. soc. **48**, 2943 (1926).

⁴ MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ: Am. soc. **51**, 3639 (1929).

⁵ OTTERBACHER, WHITMORE: Am. soc. **51**, 1909 (1929).

⁶ WERNER: Mik. **1**, 33 (1923).

⁷ WERNER: Mik. **1**, 38 (1923).



Die weitere Unterscheidung der Aminosäuren (Kupfersalze usw.) ist bei den einzelnen Substanzen angeführt.

Kein oder sehr wenig zersetztes Sublimat geben: Asparaginsäure, Asparagin, Dioxiphenylalanin und Cystin.

*Reagens für Kupfersalze*¹. 0,5 g Cuprichlorid in 20 ccm Methylalkohol lösen, 20 ccm Glycerin und dann so lange Ammoniak zugeben, bis nach gutem Umschütteln eine eben noch bestehende Trübung wahrnehmbar ist.

*Darstellung der Nitrosochloride*². Eine Absaugflasche wird mit einem dünnen Brei von Kochsalz und roher Salzsäure beschickt, durch einen doppelt durchbohrten Korken aus je einem Tropftrichter konz. Schwefelsäure und konz. Natriumnitritlösung so eintropfen gelassen, daß das Verhältnis Säure-Nitrit ungefähr 2 : 3 beträgt. Das entstandene Gasgemenge geht zuerst durch eine leere, dann durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Waschflasche; beide stehen in Eis. Dann gelangt das Gas in ein durch Eis-Kochsalz gekühltes Gefäß, in dem die Probe (Limonen, Pinen usw.), gelöst in 1 Vol. Äther und 1/2 Vol. Eisessig, sich befindet. Man beendet den Versuch, wenn die blaugrüne Lösung beginnt einen bräunlichen Farbton anzunehmen. Überschuß an Salzsäure (an dunkelgrüner Färbung zu erkennen) ist zu vermeiden. Man kann auch (ohne Verwendung von Schwefelsäure) konz. Natriumnitritlösung sehr langsam in 32proz. rohe Salzsäure (1 1/2 mal mehr als die berechnete Menge) einfließen lassen³.

*Nitrolamine*⁴. Man erwärmt das Nitrosochlorid mit einem Überschuß der in Alkohol gelösten Base (Benzylamin, Piperidin, Anilin usw.) auf dem Wasserbade bis zur Lösung und fällt durch Wasserzusatz.

*Reaktion von DOUGHTY*⁵. Einige Milligramme der Probe werden in eine Eprouvette gebracht und mit konz. Ammoniakwasser gefüllt. Ungefähr 0,5 g gepulvertes Cuprochlorid wird zugegeben und das Gefäß sofort verschlossen, wobei der Flüssigkeitsüberschuß heraustritt. Es dürfen keine Luftblasen in der Eprouvette verbleiben. Man schüttelt, bis das Cuprochlorid gelöst ist. Tiefblaue Färbung tritt innerhalb 5 Minuten ein mit Trichloressigsäure, Trichloressigester, Chloralhydrat, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Bromoform, Chlorpikrin, Pentachloräthan. Bei Hexachloräthan und Jodoform tritt die Reaktion nur langsam und hauptsächlich an der Oberfläche der Probe ein. Blinde Probe!

*MECKE's Reagens*⁶. 0,5 g selenige Säure werden in 100 g konz. Schwefelsäure gelöst. Man prüft in der Kälte und beim Erhitzen. Diente zunächst zum Nachweis von Opiumalkaloiden, Colchicin, Digitalin und Veratrin.

¹ WERNER: Mik. **1**, 38 (1923).

² LÖFFEL: Diss. Basel 1915. — RUPE: Hel. **4**, 149 (1921). — MONTI: G. **60**, 787 (1930).

³ Schimmel **1910** **1**, 165. — Gildemeister, Hoffmann I, 350 (1928).

⁴ WALLACH, A. **245**, 253 (1888); **252**, 130 (1889).

⁵ DOUGHTY: Am. soc. **41**, 1129 (1919).

⁶ MECKE: Z. öff. **5**, 351 (1899).

1. Methan.



Farbloses Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt. Geruch des reinen Gases angenehm, schwach lauchartig¹. Erstarrt in flüssiger Luft zu einer glasigen Masse, die plötzlich in weiße Nadeln übergeht. Regulär². $F. -184^{\circ 1}$, $Kp_{.751} -162^{\circ 3}$. Die Verbrennungstemperatur in Sauerstoff bei Gegenwart von Palladiumasbest liegt bei $514-546^{\circ 4}$. Der tiefe Siedepunkt, die hohe Verbrennungstemperatur und die geringe Adsorbierbarkeit an Kohle werden für die Trennung von anderen Gasen verwertet (s. unten).

Nachweis. Durch *Ozon*⁵ wird Methan in Formaldehyd (S. 47) verwandelt.

Der Apparat (Abb. 2) wird von außen mit Eiswasser gekühlt. Bei *b* wird das zu untersuchende Gasgemisch eingeleitet. Zur Ozonentwicklung benutzt man die

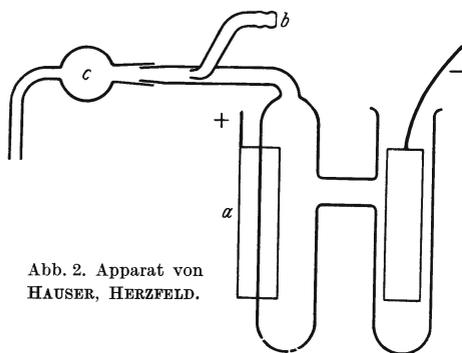


Abb. 2. Apparat von HAUSER, HERZFELD.

Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure an einer Elektrode aus dünnem Platinblech, *a*, die der Länge nach so in die Glaswand eingeschmolzen ist, daß die eine Hälfte nach außen, die andere nach innen ragt. Die Elektrolyse geschieht mit mäßiger Stromdichte mit $2\frac{1}{2}$ Amp. Der entstandene Formaldehyd wird in dem angeschliffenen Vorstoß *c* an feuchter Glaswolle adsorbiert.

Nachweis durch Absorption im Ultraviolett: DRP. 309627 (1918).

Bestimmung erfolgt durch Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wasser⁶, evtl. in der Explosionspipette⁷, was sich namentlich empfiehlt, wenn nur kleine Gas mengen vorliegen.

Zur Bestimmung in *Mineralwässern* und *Quellgasen* wird folgendermaßen vorgegangen⁸ (Abb. 3).

T steht durch *a* mit einem luftgefüllten Gasometer und einer Waschflasche mit Kalilauge in Verbindung. *b* ist an den Dreiweghahn der Buntbürette *B* angeschlossen, in der man vor jedem Versuch 100 cm von Kohlensäure befreites Quellgas abmißt. Das untere Hahnrohr von *B* bleibt mit dem Reservoir *B'* verbunden. Der dritte Schenkel des Kugel-*T*-Rohrs ist mit einem Trockensystem *C* verbunden. Dann folgt ein *langes* Verbrennungsrohr mit 75 cm gekörntem Kupferoxyd und die üblichen Absorptionsapparate, endlich ein Chlorcalciumrohr, das

¹ MOISSAN, CHAVANNE: C. r. **140**, 409 (1905).

² WAHL: Z. phys. **84**, 108 (1912); **88**, 131 (1913).

³ LADENBURG, KRÜGEL: B. **33**, 638 (1900).

⁴ HEMPEL: Z. an. **31**, 445 (1902). — BRUNCK: Z. ang. **16**, 695 (1903). — DENHAM: Soc. Ind. **24**, 1202 (1905).

⁵ HAUSER, HERZFELD: B. **45**, 3515 (1912); **48**, 895, 1133 (1915).

⁶ Z. B. OTT: Hel. **7**, 886 (1924). — SCHERB: Gas- u. Wasserf. **67**, 391 (1924). — NIELSEN: Fuel **3**, 204 (1924). — OTT: Ch. Ztg. **49**, 1073 (1925). — STEUER: Ch. Ztg. **49**, 901 (1925). — PERNECKER: Ch. Ztg. **49**, 1073 (1925).

⁷ MAC GILLIVRAY: Soc. **1932**, 945.

⁸ HENRICH: Z. ang. **23**, 441 (1910). — HINTZ, GRÜNHUT: Z. anal. **49**, 25 (1910) — Z. ang. **23**, 1308 (1910). — WINKLER: Z. ang. **29**, 219 (1916).

mit dem Aspirator *F* verbunden ist. Nach dem Ausglühen des Rohres und Anschließen von *E*₁ und *E*₂ sowie von *B* wird der Dreiweghahn so eingestellt, daß das Gas durch die Apparate gehen kann und Hahn *1* vorsichtig geöffnet. Man regelt den Gasstrom so, daß man die Blasen noch zählen kann. Wenn das Wasser von *B'* durch *b* in das Kugel-*T*-Rohr zu tropfen beginnt, wird Hahn *1* geschlossen, Schraubenquetschhahn *2* geöffnet und Luft eingeleitet (mindestens 2 l).

Neben Wasserstoff und Kohlenoxyd. Zunächst wird das Kohlenoxyd entfernt und bestimmt (z. B. durch Jodsäureanhydrid¹ bei 150°, wobei das entwickelte Jod mit Thiosulfat titriert und das Kohlendioxyd in der Buntebürette aufgenommen wird). In dem wieder getrockneten Gasgemisch bestimmt man

entweder den Wasserstoff für sich durch Verbrennung an einer Platin- oder Palladiumspirale² bei 200—300°, besser bei 70—80° mit Palladiumschwarz³ oder am Platindraht in der Quarzcapillare⁴ und dann bei Glühhitze das Methan über Kupferoxyd oder bei gemeinsamer Be-

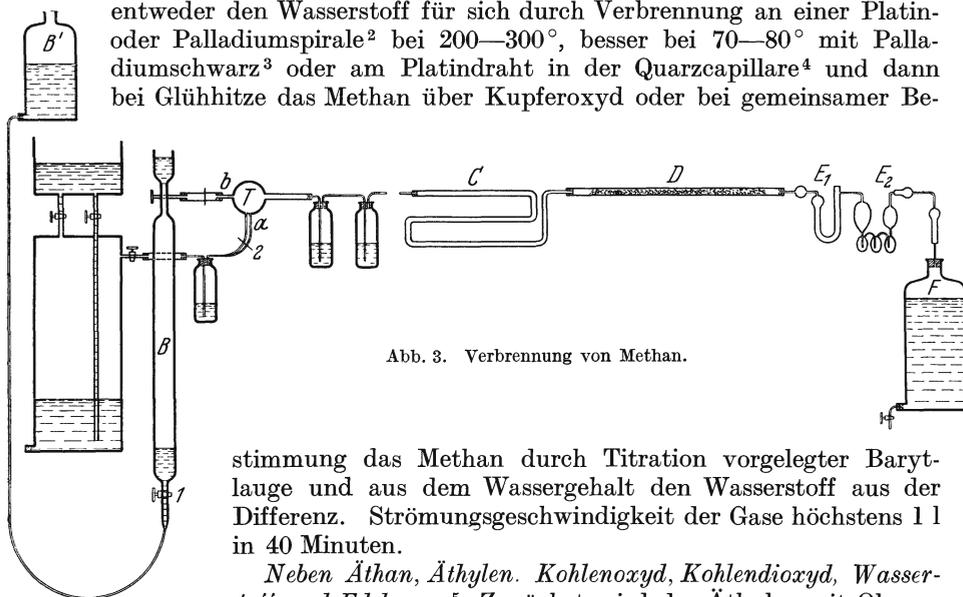


Abb. 3. Verbrennung von Methan.

stimmung das Methan durch Titration vorgelegter Barytlauge und aus dem Wassergehalt den Wasserstoff aus der Differenz. Strömungsgeschwindigkeit der Gase höchstens 1 l in 40 Minuten.

*Neben Äthan, Äthylen. Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Edelgasen*⁵. Zunächst wird das Äthylen mit Oleum, dann Kohlendioxyd mit 30proz. Kalilauge entfernt, das Gasgemisch mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet, das Kohlenoxyd entfernt. Man trocknet wieder und kühlt mit flüssiger Luft, wodurch das Äthan ausgefroren wird. Wasserstoff und Methan wurden gemeinsam oder einzeln, wie oben angegeben, verbrannt. Das auf Zimmertemperatur gebrachte Äthan wird ebenfalls verbrannt. Die Möglichkeit, die Verbrennungsprodukte (Wasser und Kohlendioxyd) in der Apparatur zeitweilig durch flüssige Luft zu kondensieren, gestattet die Bestimmung der Edelgase. Mittlere Genauigkeit: Äthan $\pm 0,8\%$, Wasserstoff $\pm 1,1\%$, Methan $\pm 2,6\%$ ⁶.

Fraktionierte Kondensation und Verdampfung: BURELL, SEIBERT: *Am. soc.* **36**, 1537 (1914). — SHEPHEARD, PORTER: *Ind. eng. ch.* **15**, 1143 (1923). — DAVIS: *Ind. eng. ch. An. ed.* **1**, 61 (1929).

CH ₄	M. G. 16
C	75,0%
H	25,0%

¹ THORBURN: *Soc. Ind.* **46**, 355 (1927).

² BRUNCK: *Z. ang.* **16**, 695 (1903).

³ MAC GILLIVARY: *Soc.* **1932**, 945.

⁴ OTT: *Hel.* **7**, 886 (1924).

⁵ TROPSCH, DITTRICH: *Brennstoffch.* **6**, 169 (1925). — POSNER, MELIKOWA: *Russ. J. ang.* **3**, 965 (1930). Die homologen Kohlenwasserstoffe werden durch aktive Kohle adsorbiert. — MULDER, SCHEFFER: *Rec.* **49**, 1057 (1931). — *Propan*: HORSTMANN, SCHEFFER: *Rec.* **51**, 153 (1932).

⁶ WALKER, SHUKLA: *Soc.* **1931**, 368.

2. Chlormethan, Methylchlorid.



Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Brennt mit gelblicher, grün gesäumter Flamme¹. *F.* $-102,9^{\circ 2}$, *Kp.*₇₆₀ $-24,09^{\circ 3}$.

Nachweis. Reaktion von BELLSTEIN: *M.* 132.

Als *Methylnitrit*⁴. Man setzt mit Kaliumnitrit um und weist das Methylnitrit mit α -Naphthylaminacetat und Sulfanilsäure nach.

Als *3-Nitromethylphthalimid*: Nadeln, *F.* $112-113^{\circ}$ (aus Schwefelkohlenstoff)⁵.

Nachweis und Bestimmung als *Methyljodid*⁶. 10—15 ccm Lösung in absolutem Äthylalkohol, enthaltend 1—2 Millimol CH_3Cl , werden mit Jodnatrium, etwa 1 g pro 4 ccm Flüssigkeit, in ein kurzes Einschlußrohr (aus leicht schmelzbarem Glas) gegeben, 3—4 Stunden, unter Umschütteln von 10 zu 10 Minuten, auf 60° erwärmt und danach das gebildete Jodmethyl abdestilliert und nach ZEISEL bestimmt. Das Resultat ist mit $\frac{100}{94} = 1,064$ zu multiplizieren, um die wirkliche Chlormethylmenge zu erhalten.

Nachweis und Bestimmung in Luft und Nahrungsmitteln⁷. Das Chlormethyl wird durch einen Luftstrom aus Nahrungsmitteln ausgetrieben und die Luft bei etwa 1000° durch ein Verbrennungsrohr geleitet, die entstandenen Produkte (Salzsäure und Chlor) in Soda + Arsentrioxyd aufgefangen und nach VOLHARD bestimmt.

Über Bestimmung durch Verbrennung siehe noch ALLISON, MEIGHAN: *Ind. eng. ch.* **11**, 943 (1919). — NICLOUX, SCOTTI-FOGLIERI: *C. r. Soc. Biol.* **98**, 225 (1928). Bestimmung durch *Absorption in Eisessig* in der Hempelbürette: ALLISON, MEIGHAN: a. a. O., soll die besten Resultate geben.

CH_3Cl	M. G. 50,5
C	23,8%
H	5,9%
Cl	70,3%

3. Dichlormethan, Methylenechlorid, Solästhesin.



Farblose Flüssigkeit, *Kp.* $41,6^{\circ}$ (korr.)⁸. Erstarrt bei $-96,7^{\circ 9}$ zu rhombischen Prismen, die sich bei weiterer Temperaturerniedrigung in schwach doppelbrechende Nadeln verwandeln¹⁰.

Nachweis. Reaktion von BELLSTEIN: *M.* 132.

Man kocht 2 g Methylenechlorid mit 2 g Ätzkali und 18 g Alkohol $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler. Nach dem Ansäuern können Formaldehyd und ionisiertes Chlor nachgewiesen werden¹¹.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf $100-125^{\circ}$ entsteht Hexamethylenetetramin¹².

Bestimmung wie bei Chloroform S. 13.

CH_2Cl_2	M. G. 84,9
C	14,2%
H	2,3%
Cl	83,6%

¹ DUMAS, PELIGOT: *A.* **15**, 17 (1837).

² LADENBURG, KRÜGEL: *B.* **33**, 638 (1900).

³ GIBBS: *Am. soc.* **27**, 861 (1905).

⁴ A.P. 1710933 (1929).

⁵ SAH, MA: *B.* **65**, 1632 (1932). — S. I.

⁶ ROKA, FUCHS: *Z. anal.* **71**, 381 (1927).

⁷ MCKEE, BURKE: *Ind. eng. ch.* **15**, 578 (1923). — MARTINEK, MARTI: *Ind. eng. ch. An. ed.* **3**, 408 (1931) — *C.* **1932 I**, 260.

⁸ THORPE: *Soc.* **37**, 194 (1880).

⁹ TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* **25**, 300 (1911).

¹⁰ WAHL: *Z. phys.* **88**, 140 (1914).

¹¹ Rosenthaler 453 (1923).

¹² HÖLAND: *A.* **240**, 225 (1889). — DELÉPINE: *A. ch.* (7) **15**, 480 (1898).

4. Chloroform.



Ätherisch riechende, süßlich schmeckende, farblose Flüssigkeit. Nicht brennbar. *F.* — 63,3^{°1}, *Kp.* 61,2^{°1, 2}.

Prüfung³. 20 ccm Chloroform werden mit 0,1 g ganz reinem Benzidin versetzt. Man läßt 24 Stunden im Dunkeln in verschlossenem Gefäße stehen. Bei 0,005% Phosgen deutliche Trübung, bei größeren Mengen weißlicher Niederschlag. Salzsäure bewirkt ebenfalls Trübung, Chlor Blaufärbung. Zugelassen ist schwach gelbe Färbung^{4, 5}.

10—15 ccm Chloroform werden mit 1 ccm Kaliumbichromatlösung (10proz.) und 1 ccm 2n-Schwefelsäure versetzt. Von dieser Mischung wird im Wasserbade $\frac{1}{3}$ des Chloroforms in vorgelegte 3—5 ccm Wasser überdestilliert. Zu diesem Destillat gibt man je 1—2 Tropfen einer ca. 1proz. Nitroprussidnatriumlösung und einer Dimethylaminlösung. Schon beim Vorhandensein von 0,1% Alkohol färbt sich dann die über dem Chloroform stehende wässrige Flüssigkeit schön blau, nach einiger Zeit verschwindet diese Färbung. Bei Abwesenheit von Alkohol färbt sich die wässrige Flüssigkeit gelblich⁶.

DIETZ⁵ schüttelt zum Nachweis von Alkohol 20 ccm Chloroform mit 15 ccm Schwefelsäure und 4 Tropfen Formaldehyd in einem mit Schwefelsäure ausgespülten Zylinder. Innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde darf keine Verfärbung eintreten.

Zur Bestimmung des Alkoholgehalts⁷ werden 10 g Chloroform 3mal mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, die Schwefelsäure auf 100 ccm aufgefüllt und 10 ccm davon in 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Kaliumbichromat eingetragen. Man erhitzt zum Sieden und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 ccm. 1 g Jodkalium wird zugegeben und mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat titriert. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Kaliumbichromat = 0,00115 g Alkohol. 0,6 ccm vom Verbrauch sind in Abzug zu bringen.

Zum Nachweis von Aldehyden⁸ dient NESSLERS Reagens (3 Tropfen zu 5 ccm Chloroform und 5 ccm Wasser), mit dem eine rotbraune, rasch ins Grün-schwarze übergehende Ausscheidung entsteht. Reines Chloroform gibt innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde höchstens schwache Gelbfärbung⁹.

Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff: SIVADJIAN: J. pharm. chim. (8) 9, 434 (1929) — C. 1929 II, 1830.

Reinheitsprüfung nach der Schlierenmethode: EMICH: M. 53/54, 312 (1929).

Nachweis. Isonitritreaktion¹⁰. Man erwärmt einen Tropfen Chloroform mit Anilin und alkoholischer Kalilauge. Es macht sich der widerwärtige Geruch des Phenylcarbylamins bemerkbar. Empfindlichkeit 1 : 60000. — Siehe M. 503.

0,1 g Chloroform mit 0,3 g Resorcin, 3 ccm Wasser und 3 Tropfen 10proz. Natronlauge gekocht färben sich gelbrot mit gelbgrüner Fluoreszenz¹¹.

1 Tropfen Chloroform mit 0,5 ccm 5proz. alkoholischer Thymollösung und etwas Pottasche gekocht gibt Gelbfärbung mit Rotstich. Nach Zusatz von 1 ccm

¹ TIMMERMANS: Bull. soc. ch. Belg. 25, 300 (1911). — BECKMANN, FAUST: Z. phys. 89, 249 (1915).

² TYRER: Soc. 105, 2538 (1914).

³ Prüfung von Narkosechloroform D.A.B. VI, 156 (1926).

⁴ BUDE: Ap.Ztg. 28, 709 (1913). — ENZ: Ap.Ztg. 28, 776 (1913). — UTZ: Ph. Z. H. 58, 1 (1917). — STADELMAYR: Arch. 264, 627 (1926). — SCHLEMMER, SIEGERT: Pharm. Ztg. 77, 680 (1932).

⁵ DIETZ: Boll. ch. farm. 59, 416 (1920).

⁶ RUSCONI: Arch. farm. sp. 8, 157 (1909) — C. 1909 II, 67.

⁷ BUDE: Ph. Z. H. 54, 1054 (1913).

⁸ ENZ: Ap.Ztg. 28, 672 (1913).

⁹ D.A.B. VI, 156 (1926).

¹⁰ HOFMANN: B. 3, 767 (1870).

¹¹ SCHWARZ: Z. anal. 27, 668 (1888).

Schwefelsäure und erneutem Kochen prachtvolles Violett, auf Wasserzusatz Blaufärbung. Absorptionsband zwischen der D-Linie und Rot¹.

Reaktion von DOUGHTY² S. 9. Zuerst dunkelrote Färbung, nach einiger Zeit tiefblau.

Reaktion von BELLSTEIN: *M.* 132.

Bestimmung. Man verseift mit alkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur in der Druckflasche und bestimmt das Chlor mit $n/_{10}$ -Silbernitrat und Rhodankalium³. Blinde Probe notwendig⁴. WARREN⁵ empfiehlt die Anwendung von 30 g Kaliumhydroxyd auf 30 ccm Wasser und 70 ccm *Methylalkohol*.

Colorimetrische Bestimmung kleiner Chloroformmengen mittels der Reaktion von ROSS⁴ (Rotfärbung mit Pyridin und Natronlauge). COLE: *J. biol. chem.* **71**, 173 (1926). — YEAGER⁶ hält diese Methode für wenig brauchbar. — Mit Kalilauge und β -Naphthol: MOFFIT: *Analyst* **58**, 1 (1933) Blaufärbung.

Bestimmung von Chloroform in der Luft: HARCOURT: *Soc.* **75**, 1065 (1899). — NICLOUX: *C. r.* **142**, 163 (1906); **150**, 1261 (1910) — *Bull.* (3) **35**, 321 (1906); (4) **7**, 561 (1910). — KOCHMANN, STRECKER: *Bioch.* **48**, 410 (1912).

CHCl ₃ M. G. 119,4	
C	10,0%
H	0,8%
Cl	89,2%

5. Tetrachlorkohlenstoff.



Ätherisch riechende, nicht brennbare Flüssigkeit, *F.* — 22,95°^{7, 8}, *Kp.*₇₆₀ 76,75°⁹.

Nachweis. Reaktion von BELLSTEIN: *M.* 132.

Mit *Cuprochlorid*¹⁰ wird die Lösung schmutzig dunkelrot, in 2—3 Minuten dunkelblau (S. 9).

Mit *Triacetylphosphin* in abs. ätherischer Lösung weißer Niederschlag. Rosa-färbung zeigt Verunreinigungen an¹¹.

Beim längeren Stehen mit *Phenylhydrazin*¹² Stickstoffentwicklung und Abscheidung langer, seidenglänzender Nadeln [(C₆H₅ · NH · NH₂)₂ · HCl].

Bestimmung durch Hydrolyse wie bei Chloroform.

Neben Äthylendichlorid aus Dampfdichte und Siedepunkt: YOUNG, NELSON: *Ind. eng. ch. An. ed.* **4**, 67 (1932).

CCl ₄ M. G. 154	
C	9,25%
Cl	80,75%

¹ DUPUY: *Bull. soc. Pharm. Bordeaux* **1903**, 140.

² DOUGHTY: *Am. soc.* **41**, 1131 (1919).

³ MORAW: *J. Ass. Off. Agr. Ch.* **9**, 296 (1926); **10**, 45 (1927).

⁴ ROSS: *J. biol. chem.* **58**, 641 (1923).

⁵ WARREN: *Am. J. Pharm.* **101**, 654 (1919).

⁶ YEAGER: *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* **26**, 403 (1929).

⁷ TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* **25**, 300 (1911). — MOLES, GOMER: *Z. phys.* **80**, 526 (1912).

⁸ WAHL: *Z. phys.* **88**, 141 (1914).

⁹ TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* **24**, 244 (1910).

¹⁰ DOUGHTY: *Am. soc.* **41**, 1136 (1919).

¹¹ RADCLIFFE: *Soc. Ind.* **28**, 229 (1909).

¹² SCHMITZ, DUMONT: *Ch. Ztg.* **21**, 511 (1897)

6. Bromoform.



Dünne, hexagonale Tafelchen¹, $F. 7,5^{\circ 2}$, $Kp. 760 \text{ } 152,2^{\circ 3}$. Riecht chloroform-ähnlich und schmeckt süßlich.

Prüfung. D.A.B. VI, 144 (1926).

Nachweis. Reaktion von BEILSTEIN: *M.* 132.

Gibt die *Isonitrilreaktion*⁴.

Leitet man Bromoformdampf im Wasserstoffstrome durch ein Gemisch von festem Kaliumhydroxyd und *Thymol*, das gelinde erwärmt wird, so tritt Violettfärbung ein⁴.

Kocht man mit alkoholischem Kali und dampft ein, nimmt den Rückstand in wenig konz. Schwefelsäure auf und setzt etwas Kupfersulfat zu, so tritt schwarzviolette Färbung auf, die bei Wasserzusatz verschwindet, beim Erwärmen wieder erscheint⁴.

Reaktion von DOUGHTY (S. 9). Erst grün, dann in 5 Minuten dunkelblau.

Bestimmung durch Hydrolyse⁴. Man erhitzt mindesten 2 Stunden mit alkoholischem (benzylalkoholischem S. 3, 16) Kaliumhydroxyd am Rückflußkühler, verjagt den Alkohol, neutralisiert und bestimmt das ionisierte Brom volumetrisch oder gewichtsanalytisch.

CHBr ₃	M. G. 253
C	4,8%
H	0,4%
Br	94,8%

7. Jodmethyl.



Farblose Flüssigkeit, die bei $-66,1^{\circ 5}$ zu monoklinen Nadeln erstarrt⁶. $Kp. 42,3^{\circ}$ (korrr.)⁷.

Nachweis. Reaktion von BEILSTEIN: *M.* 132.

Mit *Phenylisocyanat*, *Dimethylanilin*, *Trimethylamin*: *M.* 485.

Mit *3-Nitrophthalimid* S. 1.

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 487.

Nach KIRPAL, BÜHN: *M.* 495.

Trennung von Äthyljodid und Bestimmung der Beiden nebeneinander *M.* 486.

CH ₃ J	M. G. 142
C	8,5%
H	2,1%
J	89,4%

8. Jodoform, Trijodmethan.



Gelbliche, hexagonale Tafeln (aus Aceton)⁸. Bei Gegenwart gewisser Lösungsgenossen (Euxanthon, Cumarin, Phenolphthalein, Pepton, Gelatine) Nadeln (aus

¹ WAHL: *Z. phys.* **88**, 141 (1914).

² CAUWOOD, TURNER: *Soc.* **107**, 280 (1915). — FEIST, GARNIER: *Arch.* **249**, 461 (1911). — BRUNI, AMADORI: *G.* **40 II**, 3 (1910).

³ THORPE: *Soc.* **37**, 201 (1880). — WILCOX, BRUNEL: *Am. soc.* **38**, 1840 (1916). 146,6 bis $147,5^{\circ}$.

⁴ VITALI: *Boll. ch. farm.* **40**, 173 (1901).

⁵ TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* **24**, 244 (1910).

⁷ PERKIN: *J. pr.* (2) **31**, 500 (1885).

⁶ WAHL: *Z. phys.* **88**, 143 (1914).

⁸ POPE: *Soc.* **75**, 46 (1899).

Alkohol)¹. Geruch durchdringend, safranartig, süßlich². *F.* 119°³. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Prüfung⁴. 1 g Jodoform muß, mit 10 ccm Wasser 1 Minute geschüttelt, ein farbloses Filtrat geben (Pikrinsäure), das durch Silbernitratlösung (Jodwasserstoff, Salzsäure) sofort nur opalisierend getrübt und durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert werden darf.

Nachweis. 0,2—0,3 mg sind noch folgendermaßen nachweisbar⁵. Eine geringe Menge Phenol und Ätznatron wird mit 1—3 Tropfen alkoholischer Jodoformlösung vorsichtig über kleiner Flamme erwärmt. Nach dem Vertreiben des Alkohols scheidet sich ein roter Beschlag aus, der in wenig verdünntem Alkohol carminrot löslich ist (Rosolsäurereaktion).

Reaktion von BEILSTEIN: *M.* 132.

Reaktion von DOUGHTY S. 9. Oberflächlich dunkelblau, langsam fortschreitend.

Bestimmung durch Überführung in Jodkalium mit alkoholischer⁶ Lauge und Titration mit Silbernitrat: LEHMANN: *Pharm. Ztg.* 45, 143 (1900). — GANE, WEBSTER: *Z. ang.* 22, 1059 (1909). — CLARK: *Am. J. Pharm.* 82, 451 (1910).

Bequemer⁷ kocht man mit 50 ccm ⁿ/₁₀-Silbernitratlösung, 3 ccm Salpetersäure und 50 ccm Alkohol ¹/₂ Stunde am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wird mit Rhodankalium zurücktitriert. 1 ccm ⁿ/₁₀-Silbernitrat = 0,01312 g Jodoform.

Jodoformgaze wird in einen Soxhletapparat gegeben, dieser mit einer Kochflasche, die die Silberlösung und die Salpetersäure enthält, verbunden. Zur Gaze wird Alkohol gefügt, bis der Heber abfließt, dann 1 Stunde im Wasserbade extrahiert.

CHJ ₃ M. G. 393,8	
C	3,1%
H	0,2%
J	96,7%

9. Äthan.



Farb- und geruchloses Gas. Brennt mit schwach leuchtender Flamme. *Kp.*₇₆₀ — 89°⁸.

Nachweis und Bestimmung neben anderen Kohlenwasserstoffen: ALLEN: *Ch. News* 107, 158 (1913). — LEBEAU, DAMIENS: *C. r.* 156, 194, 325 (1913). — BURGERS, WHEELER: *Soc.* 105, 133 (1914). — BURRELL, SEIBERT: *Am. soc.* 36, 1537 (1914); 37, 393 (1915). — BURRELL, ROBERTSON: *Ind. eng. ch.* 7, 17, 209 (1915). Die Gase werden verflüssigt und fraktioniert destilliert. Äthan geht unter — 140°, Propan unter — 120°, die Butane unter — 95°, Äthylen unter — 140°, Propylen unter — 120° über.

Bestimmung im Gemisch mit Äthylen und Acetylen: GAUTIER: *Bull.* (4) 17, 301 (1915).

¹ BARDACH: *Z. anal.* 50, 545 (1911) — *Ch. Ztg.* 35, 12, 934 (1911).

² SERULLAS: *A. ch.* (2) 22, 181 (1823).

³ Die Nadeln schmelzen bei 121° (BARDACH).

⁴ D.A.B. VI, 358 (1926).

⁵ LUSTGARTEN: *M.* 3, 717 (1882).

⁶ SABETAY, BLÉGER empfehlen Benzylalkohol: *Ann. Chim. appl.* (2) 12, 261 (1930).

⁷ GRESHOFF: *Z. anal.* 29, 209 (1891); 32, 261 (1893). — UTZ: *Ph. Z. H.* 45, 985 (1904). — GANE, WEBSTER: *Pharm. J.* (4) 28, 555 (1909).

⁸ MAASS, McINTOSH: *Am. soc.* 36, 740 (1914). — BURRELL, ROBERTSON: *Am. soc.* 37, 1888 (1915).

Bestimmung durch fraktionierte Verbrennung: WINKLER, BRUNCK: Techn. Gasanalyse 1919, 219.

Siehe auch unter Methan S. 11.

C_2H_6	M. G. 30
C	80,0%
H	20,0%

10. Äthylehlorid.



Leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch und brennend süßem Geschmack. Färbt den Flammensaum grün. *F.* $-138,7^\circ$, *Kp.*₇₆₀ $13,1^\circ$ (korr.)¹.

Prüfung. BASKERVILLE, HAMOR: Ind. eng. ch. 5, 828 (1913). — D.A.B. VI, 43 (1926).

Nachweis. Reaktion von BEILSTEIN: *M.* 132.

*3-Nitrophthaläthylimid*². Platten, *F.* 105—106° (aus Schwefelkohlenstoff).

In Parfüm: SUDENDORF, PENNDORF: Ph. Z. H. 68, 226 (1927).

Bestimmung durch Verseifen mit alkoholischer n-Lauge im Druckfläschchen bei 100°. Brit.A.B. 1914. — Siehe S. 14.

Aus der Dichte: NEWCOMB: Analyst 51, 19 (1926).

Durch Zersetzen im Quarzrohr bei 900° und Titrieren der abgespaltenen Salzsäure: BERL, BITTER: B. 57, 98 (1924).

C_6H_5Cl	M. G. 64,5
C	37,2%
H	7,8%
Cl	55,0%

11. Acetylentetrachlorid, Tetrachloräthan.



Chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, *Kp.* 147° (korr.)³.

Nachweis. Reaktion von BEILSTEIN: *M.* 132.

Bestimmung durch Verseifung in Xylol⁴ mit n-Kalilauge in der Kälte (so viel Xylol, daß die Lauge etwa $\frac{n}{3}$ wird). Die Reaktion ist in einigen Minuten beendet. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat = 0,0168 g Tetrachloräthan.

Das gleiche Verfahren kann auch für Pentachloräthan dienen. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat = 0,0202 g. Siehe auch S. 14.

$C_2H_2Cl_4$	M. G. 168
C	14,3%
H	1,2%
Cl	84,5%

12. Pentachloräthan.



Chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei $-29,0^\circ$ ¹. *Kp.*₇₆₀ $161,9^\circ$ (korr.)^{1, 5}.

¹ TIMMERMANS: Bull. soc. ch. Belg. 27, 334 (1914).

² SAE, MA: B. 65, 1632 (1932). — S. 1.

³ PATERNO, PISALI: G. 1, 463 (1871).

⁴ GOWING-SCOPES: Analyst 39, 385 (1914).

⁵ STAEDEL: B. 15, 2563 (1882).

Nachweis. Reaktion von DOUGHTY¹: Tief dunkelblaue Färbung.
Bestimmung siehe unter Acetylentetrachlorid und S. 14.

C ₂ HCl ₅	M. G. 202
C	11,9%
H	0,5%
Cl	87,6%

13. Hexachloräthan.



Rhombisch-bipyramidale Tafeln (aus Alkohol-Äther), reguläre Krystalle, die bei 71° triklin, bei 43,1° rhombisch werden (aus Anilin)². *F.* 186,9—187,4° (korr.; im geschlossenen Röhrchen), *Kp.*₇₇₀ 185,5°³. Riecht campherartig.

Nachweis. Beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge auf 100° entstehen Äthylen, Wasserstoff und Oxalsäure⁴.

Reaktion von BEILSTEIN: *M.* 132.

Bestimmung durch Hydrolyse S. 14.

C ₂ Cl ₆	M. G. 236,7
C	10,1%
Cl	89,9%

14. Bromäthyl.



Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, *Kp.*₇₆₀ 38,4°⁵.

Prüfung. D.A.B. VI, 42 (1926).

Nachweis. Reaktion von BEILSTEIN: *M.* 132.

3-Nitrophthaläthylimid S. 17.

Bestimmung S. 12.

C ₂ H ₅ Br	M. G. 109
C	22,0%
H	4,6%
Br	73,4%

15. Jodäthyl.

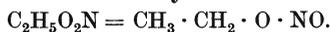


Farblose Flüssigkeit, *Kp.*₇₆₀ 72,3° (korr.)⁶.

Nachweis und Bestimmung S. 15.

C ₂ H ₅ J	M. G. 156
C	15,4%
H	3,2%
J	81,4%

16. Äthylnitrit.



Angenehm obstartig riechende, süßlich und brennend schmeckende Flüssigkeit, *Kp.* 17°⁷. Mit Wasser mischbar.

¹ DOUGHTY: *Am. soc.* **41**, 1131 (1919). — S. 9.

² LEHMANN: *Z. Kr.* **6**, 584 (1882). — SCHWARZ: *Z. Kr.* **25**, 614 (1896). — STEINMETZ: *Z. phys.* **52**, 466 (1905). — PASCAL: *C. r.* **154**, 886 (1912).

³ STAEDEL: *B.* **11**, 1738 (1878).

⁴ BERTHELOT: *A.* **109**, 121 (1859).

⁵ TYRER: *Soc.* **105**, 2538 (1914).

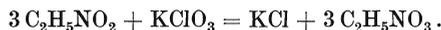
⁶ LINNEMANN: *A.* **160**, 204 (1871). — CARRARA, COPADORO: *G.* **33 I**, 342 (1903).

⁷ MOHR: *J.* **1854**, 561. — BROWN: *J.* **1856**, 575.

Nachweis. Werden 2 ccm Ferrosulfatlösung (10proz.) und 2 ccm konz. Schwefelsäure gemischt und wird die heiße Flüssigkeit mit Äthylnitrit überschichtet, so tritt an der Grenzfläche braune Färbung auf¹.

Bestimmung nach DOTT². 4 ccm Jodkaliumlösung und 2 ccm verdünnte Schwefelsäure werden mit konz. Magnesiumsulfatlösung und 5 ccm der Probe gemischt. Nach 5 Minuten wird das nach der Gleichung $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 2 \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{J}_2$ ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat titriert. Verbrauchte ccm Thiosulfat $\times 0,15 = \text{g}$ Äthylnitrit in 100 ccm. % Äthylnitrit = ccm Thiosulfat $\times 0,178$ für die mittlere Dichte 0,84.

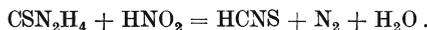
Nach HERTING³.



Zu der in einer Glasstöpselflasche von 100 ccm Fassungsvermögen befindlichen Mischung von 10 ccm Wasser und 5 ccm kalt gesättigter, chloridfreier Chloratlösung gibt man je 5 ccm Spiritus aetheris nitrosi und Salpetersäure (10proz.). 30 Minuten unter häufigem Schütteln stehenlassen, alsdann Zusatz von 10 ccm n-Silbernitratlösung, abermaliges kräftiges Schütteln und Zurücktitrieren mit $\frac{n}{10}$ -Rhodankaliumlösung (Indicator Ferriammoniumsulfat). 1 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ = 0,0225 Äthylnitrit. Die Berechnung des Prozentgehaltes erfolgt nach der Formel:

$$\frac{\text{ccm AgNO}_3 \times 0,0225 \times 100}{5 \times D}.$$

Nach COODE, WERNER⁴.



1 ccm etwa 2,5proz. Äthylnitritlösung wird mit 0,1 g Thioharnstoff (in 1 ccm Wasser) im Nitrometerfläschchen gelöst, in den Apparat gebracht und 1 ccm 20proz. Essigsäure zugefügt. Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	M. G. 75
C	32,0%
H	6,7%
N	18,6%

17. Äthylmercaptan.



Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit, $Kp_{760} 37^\circ$ ⁵.

Nachweis. Mit *salpetriger Säure* rosa bis rote Färbung. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 7500⁶. Man kann auch mit *Äthylnitrit* arbeiten⁷.

Mit verdünntem alkoholischem *Eisenchlorid*⁸ unbeständige Blaufärbung.

*Quecksilbermercaptid*⁹. Blättchen, $F. 76-77^\circ$ (aus Alkohol).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	M. G. 62
C	38,7%
H	9,7%
S	51,6%

¹ D.A.B. VI, 658 (1926).

² DOTT: Pharm. J. (4) **38**, 164 (1914).

³ HERTING: Pharm. Ztg. **56**, 423 (1911). — DIETZE: Pharm. Ztg. **56**, 444 (1911).

⁴ COODE, WERNER: Soc. **103**, 1221 (1913).

⁵ NASINI: B. **15**, 2881 (1882). — FERRETTO: G. **30 I**, 297 (1900).

⁶ RHEINBOLDT: B. **60**, 185 (1927).

⁷ LECHER: B. **59**, 2600 (1926).

⁸ RATHKE: A. **161**, 148 (1872).

⁹ KLASON: J. pr. (2) **15**, 205 (1877). — OTTO: B. **15**, 125 (1882).

18. Äthylen.



Farbloses Gas von ätherartigem, erstickendem Geruch. Brennt mit leuchtender Flamme. $Kp_{.760} = 103,9^{\circ 1}$.

Nachweis. Beim Durchleiten durch eine konz. Lösung von $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ} + \text{NaOH}$ entsteht eine gelbe Trübung, dann ein gelber Niederschlag, der in Gegenwart von Äthan durch Jodlösung zum Verschwinden gebracht wird, während Jodoformgeruch auftritt².

Prüfung auf Kohlenoxyd: WELTON, DRAKE: Ind. eng. ch. An. ed. 1, 20 (1929).

Bestimmung durch katalytische Reduktion: WILDE: B. 7, 353 (1874). — SABATIER, SENDERENS: C. r. 124, 1358 (1897). — HARBECK, LUNGE: Z. an. 16, 26

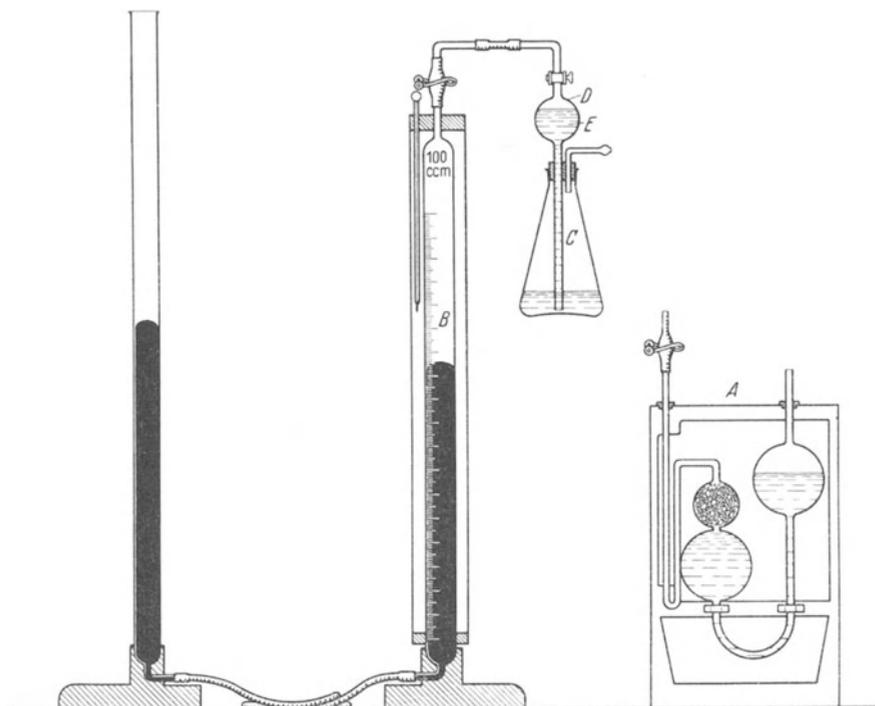


Abb. 4. Apparat zur Bestimmung von Äthylen und Acetylen von ROSS, TRUMBULL.

(1898). — PFEIFFER: J. Gas. 42, 697 (1899). — JOCHUM: J. Gas. 57, 126 (1914). — PAAL, SCHWARZ: B. 48, 994 (1915). — REID: Am. soc. 37, 2115 (1915). — BOESEKEN: Rec. 35, 284 (1916). — WOLLERS: Z. ang. 35, 536 (1922).

Nach MORRIS³. Man absorbiert das Äthylen in 20—40proz. Silbernitratlösung. Das Gas kann durch Evakuieren wieder ausgetrieben werden. Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet.

Mit Bromwasser⁴. Man läßt das Äthylen mit halb gesättigtem Bromwasser, das mit Thiosulfat und Jodkalium titriert wird, in einer Buntbürette reagieren.

¹ BURREL, ROBERTSON: Am. soc. 37, 1893 (1915).

² ORLOW: B. 42, 894 (1909).

³ MORRIS: Am. soc. 51, 1460 (1929).

⁴ TREADWELL, STOKES: B. 21, 1331 (1888). — HABER, OECHELHÄUSER: B. 29, 2700 (1896). — HABER: J. Gas. 43, 347 (1900). — TAUBER: Diss. Zürich 1919. — TREADWELL, TAUBER: Hel. 2, 602 (1919).

Bestimmung neben Benzol¹. Man benutzt eine Lösung von 20 g Mercurinitrat, gelöst in 100 ccm 2n-Salpetersäure und mit Natriumnitrat gesättigt. Die Absorption wird mit 5—10 ccm dieser Lösung durch 3 Minuten langes Schütteln bewirkt.

Bestimmung neben Acetylen². Siehe auch S. 11, 16, 22.

In *B* (Abb. 4) befindet sich die Gasprobe über Quecksilber. *D* hält 55 ccm. In den Erlenmeyerkolben gibt man 90 ccm 2,5proz. Silbernitrat. Dieses wird in *D* eingesaugt und der Hahn geschlossen. Man treibt das Gas in die Silberlösung, schüttelt bis zur Beendigung der Acetylenabsorption und titriert die Silberlösung acidimetrisch mit Phenolphthalein, indem man Lauge zusetzt, bis Silberoxyd auszufallen beginnt, den Rest des Silbers mit ca. 5 ccm 20proz. Chlornatrium fällt und mit Säure zurücktitriert.



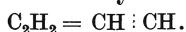
Die Gesamtmenge der beiden Gase wird durch Absorption in rauchender Schwefelsäure bestimmt.

Bestimmung von Kohlenoxyd in Äthylen: WELTON, DRAKE: Ind. eng. ch. An. ed. 1, 20 (1929). — BOOTH, CAMPBELL: Ind. eng. ch. An. ed. 4, 131 (1932).

Trennung von Homologen durch Reduktion und dann fraktionierte Destillation: WOLLERS: Z. ang. 35, 536 (1922). Trennung von Wasserstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd bei 220°: SCHERB: Gas- u. Wasserf. 67, 391 (1924).

C ₂ H ₄	M. G. 28
C	85,7%
H	14,3%

19. Acetylen.



Farbloses, schwach ätherisch und nicht unangenehm riechendes³ Gas von schwachem, etwas süßlichem und kühlendem Geschmack⁴. Verunreinigungen bewirken auch in kleinster Menge starken und widerlichen Geruch.

Erstarrt in flüssiger Luft krystallinisch. Flüssiges Acetylen wird durch die Verdunstung an freier Luft fest⁵. *F.* — 81,5°⁶, *Kp.*₇₆₀ — 84°⁷.

Nachweis. Methode von LOSVAY⁸. Man löst 1 g Cuprinitrat (mit 5 H₂O) oder Cuprisulfat in einem 50-ccm-Kölbchen in wenig Wasser, gibt 4 ccm Ammoniumhydroxyd (20—21% NH₃) und dann 3 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, schüttelt durch und füllt sofort mit Wasser auf 50 ccm auf. Nach wenigen Augenblicken ist die Lösung entfärbt.

Einige Kubikzentimeter des Reagens gibt man in einen 1/2-l-Stöpselzylinder, leitet das Gas darüber, bis Rosafärbung auftritt, verschließt das Gefäß und schüttelt. Es entsteht ein prächtiger, roter Niederschlag. Oder man befeuchtet Baumwolle oder Glaswolle in einer Kugelhöhre mit dem Reagens und läßt das Gas durchstreichen.

¹ TREADWELL, TAUBER: Hel. 2, 606 (1919).

² ROSS, TRUMBULL: Am. soc. 41, 1186 (1919). — Diese Methode der Acetylenbestimmung stammt von CHAVASTELON: C. r. 125, 245 (1897). — Siehe KÜSPERT: Z. phys.-chem. Unterr. 17, 292 (1904). — KREMANN, HÖNEL: M. 34, 1089 (1913). — Nach WILLSTÄTTER, MASCHMANN gibt die Methode unrichtige Resultate: B. 53, 939 (1920).

³ GRÉHANT, BERTHELOT, MOISSAN: C. r. 121, 566 (1895). — MATHEWS: Am. soc. 22, 106 (1900).

⁴ BILLITZER: M. 23, 491 (1902).

⁵ LADENBURG: B. 31, 1968 (1898).

⁶ BAUME, GERMANN: C. r. 153, 571 (1911). — MAASS, RUSSEL: Am. soc. 40, 1571 (1918).

⁷ BURRELL, ROBERTSON: Am. soc. 37, 2484 (1915).

⁸ LOSVAY: B. 32, 2697 (1899). — PIETSCH, KOTOWSKI: Z. ang. 44, 309 (1931). — SCHULZE: Z. ang. 44, 703 (1931). — Siehe auch DENIGÈS: Schweiz. Ap.Ztg. 59, 490 (1921).

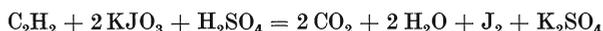
Die Empfindlichkeit der Reaktion wird durch Hinzufügen kleiner Stückchen Filtrierpapier sehr gesteigert, der Niederschlag wird namentlich an den faserigen Rändern adsorbiert und leichter erkennbar. Es lassen sich so noch $1,7 \cdot 10^{-5}$ g Acetylen in 4 l Gasgemisch nachweisen.

Bestimmung mittels des Reagens von ILOSVAY¹: *M.* 666.

Colorimetrische Bestimmung: SCHULZE: *Z. ang.* **29**, 341 (1916). — WEAVER: *J. Franklin Inst.* **181**, 408 (1916).

Durch katalytische Hydrierung: PAAL, HOHENEGGER: *B.* **48**, 275 (1919).

Nach STREBINGER, WOYS². Acetylen wird nach Gleichung



quantitativ oxydiert. Einen kleinen Fehler bedingt evtl. die Anwesenheit von Kohlenoxyd.

Trennung von Acetylen und Äthylen³ gelingt durch Schütteln mit einer Lösung von 10 g Silbernitrat in 500 ccm Wasser, die man zuerst mit Salzsäure schwach ansäuert und dann schwach ammoniakalisch macht. Acetylen löst sich sehr leicht, Äthylen nur sehr wenig (von 26 ccm nur 0,2 ccm)⁴. Es darf aber nicht länger als 1 Minute geschüttelt werden, weil das Äthylen mit der Zeit doch teilweise in Lösung geht⁵. Es empfiehlt sich, durch Vorversuche die zur Absorption des Acetylens notwendige Silbermenge zu ermitteln und nur einen geringen Überschuß an Reagens zu verwenden⁶.

TREADWELL, TAUBER⁷ benutzen zur Absorption des Acetylens neben Acetylen und Benzol eine Lösung von 20 g Quecksilbercyanid in 100 ccm 2n-Natronlauge und schütteln 2 Minuten.

Bestimmung in Gemischen mit Äthan und Äthylen durch Bromjod: GAUTIER: *Bull.* (4) **17**, 301 (1915).

Von Acetylen und Allylen. Das Cuproacetylenid⁸ ist in der Lösung von 20 g Cuprochlorid in 60 ccm 40proz. Salmiak und 80 ccm Ammoniak (0,910) unlöslich, das Cuproallylenid wird dagegen sehr leicht gelöst.

Bestimmung des Phosphins und Schwefels in Acetylen⁹. Das Gas streicht durch eine Natriumhypochloritlösung, die durch Sättigen von 15proz. Natronlauge mit Chlor und Einstellen erhalten wird. Die Absorptionsflüssigkeit wird mit 10 ccm Salzsäure erhitzt, um das Chlor auszutreiben, und die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt.

$$\begin{aligned} \text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,3059 &= \text{g PH}_3, \\ \text{g PH}_3 \times 201,25 &= \text{ccm PH}_3. \end{aligned}$$

Im Filtrat vom Ammoniummagnesiumphosphat wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt.

WILLGEROTH¹⁰ oxydiert den Phosphorwasserstoff durch Bromwasser.

Methode von HEMPEL, KAHL¹¹. Als Reagens wird eine Lösung von 15,6 g krystallwasserhaltigem Kupfervitriol in 100 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser) benutzt.

¹ WILLSTÄTTER, MASCHMANN: *B.* **53**, 939 (1920). — Siehe auch S. 21 Anm. 2.

² STREBINGER, WOYS: *Z. anal.* **69**, 22 (1926). ³ Siehe auch S. 21.

⁴ TUCKER, MOODY: *Am. soc.* **23**, 674 (1901).

⁵ ROSS, TRUMBULL: *Am. soc.* **41**, 1180 (1919).

⁶ HOHENEGGER: *Diss.* Erlangen 1912, 61. — Siehe HABER: *Hab.* Karlsruhe 1896.

⁷ TREADWELL, TAUBER: *Helv.* **2**, 601 (1919). — Alkalische Quecksilberjodidlösung: LEBEAU, DAMIENS: *A. ch.* (9) **8**, 238 (1917).

⁸ BERTHELOT: *A. ch.* (4) **9**, 423 (1866). — NOVÁK: *B.* **42**, 4211 (1909).

⁹ PERKS: *Analyst* **49**, 32 (1924). — DENNIS, O'BRIEN: *Ind. eng. ch.* **4**, 834 (1912). — LUNGE, CEDERKREUTZ: *Z. ang.* **10**, 651 (1897). — HANEKOP: *Z. ang.* **12**, 594 (1899). — AHRENS: *Z. ang.* **12**, 660 (1899). — EITNER, KEPPELER: *J. Gas.* **44**, 548 (1901).

¹⁰ WILLGEROTH: *B.* **28**, 2108 (1895).

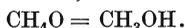
¹¹ HEMPEL, KAHL: *Z. ang.* **11**, 53 (1898).

Zur Bestimmung des Phosphorwasserstoffs in einem Acetylgas mißt man dasselbe zunächst in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette, dann treibt man es in eine mit Quecksilber gefüllte Gaspipette, welche 3 ccm der wie oben beschrieben zubereiteten sauren Kupfersulfatlösung enthält, die durch Zuführung einer genügenden Menge von Acetylen vorher für dieses Gas abgesättigt worden ist, schüttelt 3 Minuten und mißt hierauf den verbleibenden Gasrest. Der 4. Teil des so gefundenen Volumens entspricht dem Acetylen.

Bestimmung des Luftgehaltes: KONSCHAK: Acetylen, Wiss. Ind. **35**, 118 (1932).

C ₂ H ₂ M. G. 26	
C	92,3%
H	7,7%

20. Methylalkohol, Methanol, Carbinol.



Flüssigkeit, in reinem Zustand geruchlos¹. Erstarrt bei -95° ². *Kp.*₇₆₀ $64,7^\circ$ ³. Giftig. Brennt mit blaßblauer Flamme.

Nachweis. Als *Formaldehyd*⁴. Evtl. schon vorhandener Formaldehyd wird vorerst mit Bisulfit oder durch Destillieren erst aus ammoniakalischer, dann aus saurer Lösung entfernt. Man oxydiert mit 20proz. Schwefelsäure bei 0° mit gepulvertem Permanganat⁴. Oder man arbeitet mit 85proz. Phosphorsäure und 3proz. Permanganat bei Zimmertemperatur. Der Formaldehyd wird als Dimethonverbindung nachgewiesen. (Anwendung zur Erkennung von ganz kleinen Mengen Methyl- in Äthylalkohol⁵.)

p-Nitrophenylurethan⁶. *F.* $179,5^\circ$ (aus Tetrachlorkohlenstoff).

α -Naphthylurethan⁷. *F.* 124° (aus Ligroin).

p-Diphenylurethan⁸. *F.* 127° (aus Alkohol oder Benzol).

p-Joddiphenylurethan⁹. *F.* $191,1^\circ$. Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff).

3, 5-Dinitrobenzoesäureester¹⁰. Länggestreckte, monokline Platten¹¹, *F.* 110 bis $110,5^\circ$ (aus Ligroin), $107,8^\circ$ (aus 95proz. Alkohol)¹². α -Naphthylaminverbindung *F.* $121-122^\circ$ ¹⁰ (aus Ligroin).

Anthrachinon- β -carbonsäureester¹³. *F.* $167-168^\circ$ (aus Ligroin).

Saurer 3-Nitrophthalsäureester¹⁴. Mit Krystallwasser *F.* 100° , wasserfrei 152 bis 153° (aus Wasser).

p-Brombenzoesäureester¹⁵. Blättchen oder feine, flache Nadeln (aus Methylalkohol oder 95proz. Alkohol), *F.* $78-79^\circ$. (Zur Unterscheidung von Äthylalkohol: Riecht stark anisartig. Der Äthylester ist fast geruchlos und ist noch bei -16° flüssig.) Noch 0,1% Methylalkohol nachweisbar.

p-Nitrobenzylester der Methylphthalestersäure¹⁶. *F.* $105,7^\circ$ (aus 63proz. Alkohol). Geeignet zum Nachweis in Äthylalkohol.

¹ LOOMIS: Z. phys. **32**, 589 (1900). — KLASON, NORLIN: Ark. Kem. **2**, H. 3, Nr 24 (1906).

² MAASS, MCINTOSH: Am. soc. **35**, 540 (1913).

³ TYRER: Soc. **105**, 2535 (1914).

⁴ MANNICH, FENDLER: Ph. Z. H. **46**, 794 (1905).

⁵ MOHR: Mik. **8**, 156 (1930). — KOLLO, CRISAN: Bul. soc. chim. Romania **13**, 82 (1932).

⁶ SHRINER, COX: Am. soc. **53**, 1604 (1931).

⁷ FRENCH, BICKEL: Am. soc. **48**, 747 (1926).

⁸ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

⁹ KAWAI, TAMURA: Sc. pap. Inst. ph.-ch. res. Tokyo **13**, 270 (1930).

¹⁰ REICHSTEIN: Hel. **9**, 799 (1926).

¹² MALONE, REID: Am. soc. **51**, 3426 (1929).

¹¹ BRYANT: Am. soc. **54**, 3762 (1932).

¹³ REICHSTEIN: Hel. **9**, 805 (1926).

¹⁴ NICOLET, SACKS: Am. soc. **47**, 2348 (1925).

¹⁵ AUTENRIETH: Arch. **258**, 1 (1920). — AUTENRIETH, THOMAE: B. **57**, 1004 (1904).

¹⁶ REID: Am. soc. **39**, 1250 (1917).

Bestimmung nach ZEISEL¹: *M.* 487. Nach dieser Methode kann man auch *Krystallmethyllalkohol*² bestimmen.

Nach FISCHER, SCHMIDT³. Diese Methode ist auch für die homologen primären Alkohole anwendbar. Der Apparat (Abb. 5) wird mit Kohlendioxyd gefüllt, durch *B* 10 ccm gesättigte Natriumnitritlösung und die Probe in *A* einfließen gelassen und mit Wasser nachgespült. Durch *B* wird der 10-Kugel-Apparat mit 4 g Jodkalium in 30 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure 1,18 beschickt. In den Kontrollapparat *G* kommt 1 g Jodkalium in 20 ccm Wasser und einige Tropfen Salzsäure. Durch *B* werden 20 ccm 25proz. Essigsäure zugegeben. Ca. 1,5—2 l pro Stunde Kohlendioxyd ca. 2¹/₂ Stunden lang durchleiten. Dann im Gasstrom die Flüssigkeit aus *A* auslassen, nach ¹/₂ Stunde 10-Kugel-Apparat und *G* entleeren, nachspülen, mit

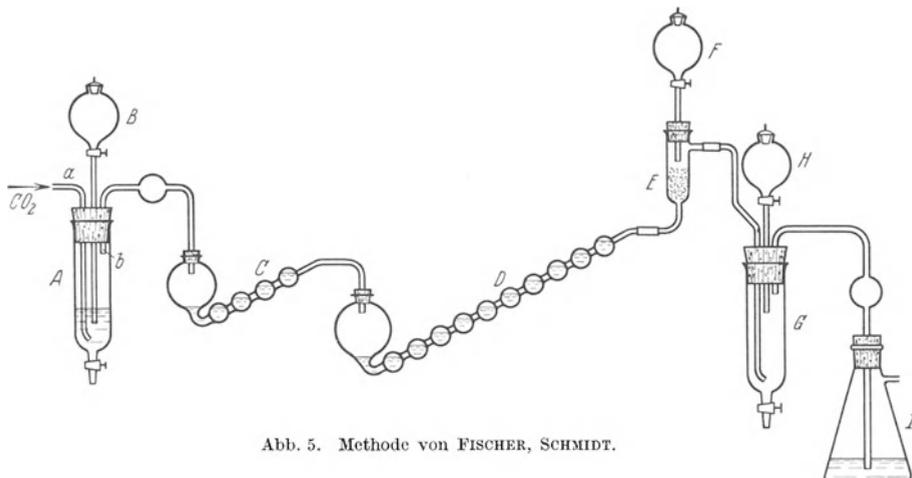


Abb. 5. Methode von FISCHER, SCHMIDT.

Thiosulfat titrieren. Vor dem Versuch blinde Probe. Der 4-Kugel-Apparat wird mit konz. Natriumbicarbonat gefällt.

Durch *Oxydation* zu Essigsäure: SEMICHON, FLANZY: *C. r.* **195**, 254 (1932).

Colorimetrische Bestimmung als Formaldehyd: DODGE: *Ind. eng. ch. An. ed.* **4**, 23 (1932). Dimethyläther stört.

Bestimmung des *Wassergehaltes* aus der K.L.T. des Systems Methylalkohol-Cyclohexan: JONES, AMSTELL: *Soc.* **1930**, 1316. — *M.* 76.

Bestimmung in *Äthylalkohol* mit dem Immersionsrefraktometer: WILLIAMS: *Ind. eng. ch.* **19**, 844 (1927).

Methyl-Äthylalkohol-Wassergemische: BERL, RANIS: *B.* **60**, 2225 (1927).

Mikrochemischer Nachweis. Als Formaldehyd siehe oben. — Amorphes *Bebeerin*⁴ gibt gut ausgebildete Stäbchen des kristallisierten Alkaloids, auch bei Gegenwart von 50% Äthylalkohol.

Mikrobestimmung nach ZEISEL *S.* 26.

CH ₄ O	M. G. 32
C	37,5%
H	12,5%

¹ STRITAR, ZEIDLER: *Z. anal.* **43**, 387 (1904). — BÜTTNER, WISLICENUS: *J. pr.* (2) **79**, 183 (1909). — KING, BELL: *C.* **1933 I**, 1977. Neben Äthylalkohol.

² Nachweis *M.* 10. — Bestimmung nach ZEREWITNOFF *M.* 373.

³ FISCHER, SCHMIDT: *B.* **57**, 693 (1924); **59**, 679 (1926).

⁴ SCHOLTZ: *Arch.* **250**, 684 (1912).

21. Äthylalkohol.



In reinstem Zustand geruchlose¹ Flüssigkeit. Erstarrt bei -112° .
Kp.₇₆₀ 78,3³.

Nachweis. Auf 40—50° erwärmen, 6 Tropfen 10proz. Kalilauge und Jodiodkalium bis zur Braunfärbung zugeben, mit Kalilauge entfärben, erkalten lassen. Das ausgeschiedene *Jodoform* bildet unter dem Mikroskop sechseckige Tafeln oder Sterne. Empfindlichkeit 1 : 2000⁴. — Mit Chloramin Empfindlichkeit 1 : 4000. Das *Jodoform* fällt hierbei ziegelrot, amorph, beim Umkrystallisieren gelb⁵.

*Saurer 3-Nitrophthalsäureester*⁶. F. 156—157° (aus Wasser).

*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*⁷. Prismatische, monokline Nadeln⁸, F. 93—94° (aus Petroläther)⁹. α -Naphthylaminverbindung F. 121—122° (aus Ligroin).

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*¹⁰. F. 147—148° (aus Petroläther).

*p-Nitrobenzoesäureester*¹¹. F. 57° (aus Alkohol).

*Nitrophenylurethan*¹². F. 129° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

*α -Naphthylurethan*¹³. F. 79° (aus Ligroin).

*p-Diphenylurethan*¹⁴. F. 119° (aus Alkohol oder Benzol).

*p-Joddiphenylurethan*¹⁵. Platten, F. 200—200,5° (aus Toluol).

*p-Nitrobenzylester der Äthylphthalestersäure*¹⁶. F. 80° (aus 63proz. Alkohol).

Nachweis und Bestimmung neben Methylalkohol¹⁷. Man führt die Alkoholate durch 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol in die Äther über und bestimmt den Mischungsschmelzpunkt.

1, 2, 4-Dinitrophenetol . . .	0	9,2,	27,6,	38,4,	46,2,	56,4,	65,6,	80,5,	100%
Schmelzpunkt der Mischung									
mit Dinitroanisol	86,9,	81,8,	76,	61,5,	53,	54,	66,2,	75,	85°

Bestimmung nach ZEISEL¹⁸: M. 487. — Krystallalkohol¹⁹: M. 492.

Nach FISCHER, SCHMIDT S. 24. Man arbeitet bei 40°. Bestimmung auch neben Äther, Aceton und Acetaldehyd.

Durch *Oxydieren mit Chromsäure*: BOUCART: Z. anal. 29, 609 (1890). — KURILOW: B. 30, 741 (1897). — NICLAUX: C. r. soc. Biol. (10) 3, 841 (1905). — WIDMARK: Skand. Arch. Physiol. 35, 125 (1917). — KOSTUK: Bull. ass. ch. vitic. 70, 309 (1929). — SEMICHON, FLANZY: Ann. fals. 21, 139 (1929). — JOHNSON: Ind. eng. ch. An. ed. 4, 20 (1932). — Mit *Permanganat*: HETPER: Z. anal. 51, 409 (1912). — BARENDRECHT: Z. anal. 52, 167 (1913). — CHAPIN: Ind. eng. ch. 13, 543 (1921). — ASTRUC, RADET: Ann. fals. 18, 165 (1925).

¹ KLASON, NORLIN: Arkiv Kem. 2, H. 3, Nr 24 (1906).

² MAASS, MCINTOSH: Am. soc. 35, 541 (1913).

³ MERRIMAN: Soc. 103, 632 (1913).

⁴ LIEBEN: A. Spl. 7, 218, 377 (1870). — HAGER: Z. anal. 9, 492 (1870). — VAN DER LEE: Ch. Week. 23, 444 (1926). — KUNZ: Z. anal. 59, 302 (1928).

⁵ KOLTHOFF: Ph. Week. 62, 652 (1925). ⁶ NICOLET, SACKS: Am. soc. 47, 2348 (1925).

⁷ MULLIKEN: A method for the id. of pure org. comp. I, 168 (1904). — REICHSTEIN: Hel. 9, 799 (1926).

⁸ BRYANT: Am. soc. 54, 3762 (1932).

⁹ MALONE, REID: Am. soc. 51, 3426 (1929), aus 95proz. Alkohol 92,7°.

¹⁰ REICHSTEIN: Hel. 9, 803 (1926).

¹¹ BUCHNER, MEISENHEIMER: B. 38, 626 (1905).

¹² SHRINER, COX: Am. soc. 41, 1604 (1919).

¹³ FRENCH, BICKEL: Am. soc. 48, 747 (1926).

¹⁴ MORGAN, PETTET: Soc. 1931, 1124.

¹⁵ KAWAI: Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo 13, 260 (1930).

¹⁶ REID: Am. soc. 39, 1250 (1917).

¹⁷ BLANKSMA: Ch. Week 11, 26 (1914).

¹⁸ STRITAR: Z. physiol. 50, 22 (1907). — REACH: Bioch. 3, 328 (1907). — WIRTHLE: Z. Nahr. 23, 345 (1912). — KNIGHT, LINCOLN: Ind. eng. ch. 7, 837 (1915).

¹⁹ Bestimmung nach ZEREWITINOFF: ADICKES: B. 63, 3026 (1930). — M. 373.

In der Luft: ELLIOT, DALTON: *Analyst* **44**, 132 (1919). — SPATZ: *Arch. Hyg.* **91**, 315 (1923).

Mikrochemischer Nachweis als Benzoat: GETTLER, NIEDERL, BENEDETTI-PICHLER: *Mik.* **11**, 179 (1932).

Mikrobestimmung nach ZEISEL. RIPPER, WOHACK: *Landw. Vers. Oest.* **20**, 102 (1917). — FRIEDRICH: *Mik.* **7**, 191 (1929). — PREGL: *Mikrochemie* **198**, 207 (1930). — NIEDERL, WHITMAN: *Z. anal.* **86**, 65 (1931). — GETTLER, NIEDERL, BENEDETTI-PICHLER: *Mik.* **11**, 185 (1932).

Nach FISCHER, SCHMIDT (S. 24). Entwicklungsgefäß 75 ccm, 3-Kugel-Apparat. Durchströmungsgeschwindigkeit bei Analyse und blinder Probe muß gleich groß sein (ca. 25 Blasen pro Minute).

Mit der *Jodoformreaktion*¹. Man zersetzt mit siedender, alkoholischer Lauge und titriert das Jodkalium. VILLEDIEU, HÉBERT: *J. pharm. chim.* (7) **15**, 41 (1917).

C ₂ H ₆ O M. G. 46	
C	52,2%
H	13,0%

22. Diäthyläther, Äthyläther.



Sehr bewegliche, leicht entzündliche, charakteristisch riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei $-118^{\circ}2$. *Kp.* $34,6^{\circ}3$.

Nachweis. *3, 5-Dinitrobenzoat*⁴. Beim Kochen mit 3, 5-Dinitrobenzoylchlorid und Chlorzink. *F.* $92-93^{\circ}$ (aus Tetrachlorkohlenstoff).

Nachweis von *Wasser*. Mit *Kaliumbleijodid*⁵ *M.* 39. — *Pikrinsäure*⁶ löst sich in trockenem Äther farblos; die Intensität der Gelbfärbung gibt ein Maß für den Wassergehalt. Feuchter Äther trübt sich beim Schütteln mit dem gleichen Volumen *Schwefelkohlenstoff*⁷.

Nachweis von *Säuren* mit Bromthymolblau: HALL: *Ind. eng. ch. An. ed.* **2**, 244 (1930).

Nachweis von *Alkohol*⁸. Beim Schütteln mit 5proz. Kobaltchlorür und Sulfo-cyanatlösung Blaufärbung.

Bestimmung des Alkohols durch Acetylieren mit Acetylchlorid und Titrieren der frei gewordenen Säure. ADAM: *Öst. Ch. Ztg.* **2**, 241 (1899).

Nachweis von *Aldehyden*. Mit NESSLERS Reagens: WISCHO: *Pharm. Mon.* **4**, 195 (1923). — MATSUMAMI: *J. pharm. soc. Jap. Nr* 520, 6 (1925). — D.A.B. VI, 40 (1926).

Nachweis von *Peroxyden*⁹. Mit *Vanadinschwefelsäure* Rotfärbung. Bestimmung von Peroxyden: MIDDLETON: *Pharm. J.* **113**, 98 (1924), Titan-tetrachlorid. — WINKLE, CHRISTIANSEN: *J. Am. pharm. ass.* **18**, 1247 (1929). — PINES: *Am. J. Pharm.* **102**, 221 (1930), Kaliumcadmiumjodid. 1 ccm n_{100}^D -Thiosulfat = 0,056 ccm Peroxydsauerstoff. — Zur Prüfung siehe auch NEU: *Ph. Z. H.* **73**, 753 (1932). — SZÁHLENDER: *Ph. Z. H.* **74**, 105 (1933).

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 493.

¹ VILLEDIEU, HÉBERT: *J. pharm. chim.* (7) **15**, 41 (1917).

² MC INTOSH: *Am. soc.* **33**, 73 (1910).

³ TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* **24**, 244 (1910).

⁴ UNDERWOOD, BARIL, TOONE: *Am. soc.* **52**, 4087 (1930).

⁵ BILTZ: *B.* **40**, 2184 (1907).

⁶ BOUGAULT: *J. pharm. chim.* (6) **18**, 116 (1903).

⁷ BÖTTGER: *Z. anal.* **11**, 463 (1872).

⁸ GRASSINI: *L'Orosi* **23**, 224 (1900).

⁹ JORISSEN: *J. pharm. Liège* **10**, Nr 2 (1903). — WISCHO: *Pharm. Mon.* **4**, 195 (1923).

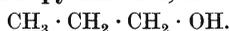
Nach Haggard¹. Bei etwa 200° wird Äther von Jodpentoxyd nach der Gleichung $5 \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + 12 \text{J}_2\text{O}_5 = 25 \text{H}_2\text{O} + 20 \text{CO}_2 + 24 \text{J}$ oxydiert. Auf 1 Mol Äther werden 4,8 Mol Jod frei. Man benutzt eine Thiosulfatlösung, von der 1 ccm 0,8233 mg J = 0,1 mg Äther entspricht.

Bestimmung neben Wasser, Alkohol und Aldehyd. Man leitet den Dampf durch stark alkalische Permanganatlösung. LALANDE: Bull. (4) **51**, 916 (1932).

Bestimmung in Luft: KOCHMANN, STRECKER: Bioch. **43**, 410 (1912). — SOGOYI: Z. ang. **39**, 280 (1926). — HIRSCH: Z. Hyg. Infekt.Krankh. **110**, 399 (1929).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	M. G. 74
C	64,9%
H	13,5%

23. n-Propylalkohol, Propanol-1.



Stark alkoholisch riechende Flüssigkeit. Brennt mit leuchtender Flamme². *F.* — 127°³, *Kp.*₇₆₀ 97,2—97,25°⁴. Mit Wasser mischbar².

Nachweis. Oxydation zu *Propionaldehyd* S. 5; zu *Propionsäure* S. 105.

*3-Nitrophthalsäuremonopropylester*⁵. *F.* 141—142° (aus Wasser).

*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*⁶. Längliche Platten, monoklin⁷. *F.* 74—75° (aus 95proz. Alkohol oder Petroläther). α -Naphthylaminverbindung *F.* 103—104° (aus Ligroin).

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁸. *F.* 115—116° (aus Ligroin).

*Allophanat*⁹. *F.* 175,5° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

*Phthalsäurepropyl-p-Nitrobenzylester*¹⁰. *F.* 53° (aus 63proz. Alkohol).

*Phenylurethan*¹¹. *F.* 50—51° (aus Ligroin).

α -*Naphthylurethan*¹². Lange Tafeln, *F.* 80°¹³ (aus Ligroin).

*p-Nitrophenylurethan*¹⁴. *F.* 115° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

*p-Diphenylurethan*¹⁵. *F.* 129° (aus Alkohol oder Benzol).

*p-Joddiphenylurethan*¹⁶. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff), Platten (aus Aceton), *F.* 188,7°.

Trennung von Butyl- und Amylalkoholen¹⁷. Man versetzt 100 ccm des Gemisches mit 60—70 ccm Schwefelkohlenstoff und 450 ccm gesättigter Kochsalzlösung, klärt durch Zusatz von ca. 50 ccm Wasser und schüttelt 5 Minuten. Die Ausschüttelung wird noch zweimal wiederholt: dann enthält der Schwefelkohlenstoff alle höheren Alkohole.

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495. — Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371. — Durch Oxydation zu Propionsäure: SEMICHON, FLANZY: C. r. **195**, 254 (1932). Colorimetrische Bestimmung: NOETZEL: Ph. Z. H. **74**, 26 (1932).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	M. G. 60
C	60,0%
H	13,3%

¹ Haggard: J. biol. chem. **55**, 131 (1923).

² LINNEMANN: A. **161**, 26 (1872).

³ CARRARA, COPPADORO: G. **33 I**, 343 (1903).

⁴ ATKINS, WALLACE: Soc. **103**, 1471 (1913).

⁵ NICOLET, SACKS: Am. soc. **47**, 2348 (1925).

⁶ REICHSTEIN: Hel. **9**, 799 (1926). — MALONE, REID: Am. soc. **51**, 3426 (1929).

⁷ BRYANT: Am. soc. **54**, 3762 (1932). ⁸ REICHSTEIN: Hel. **9**, 803 (1926).

⁹ BÉHAL: Bull. (4) **25**, 477 (1919). ¹⁰ REID: Am. soc. **39**, 1251 (1917).

¹¹ HÜTHIG: Schimmel, Jub.-Ausg. **1929**, 163.

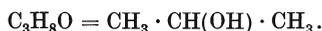
¹² NEUBERG, KANSKY: Bioch. **20**, 446 (1909). ¹³ SCHIMMEL: Jub.-Ausg. **1929**, 163.

¹⁴ SHRINER, COX: Am. soc. **53**, 1604 (1931). ¹⁵ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

¹⁶ KAWAI, TAMURA: Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo **13**, 270 (1930).

¹⁷ ALLEN-MARQUARDT, LASSERRE: Z. anal. **50**, 773 (1911).

24. Isopropylalkohol, Propanol-2, sek. Propylalkohol.



Flüssigkeit von schwach alkoholischem Geruch¹, *F.* — 85,85°², *Kp.*₇₆₀ 80,7 bis 81,4°³. Bildet mit Wasser ein konstant siedendes Gemisch (*Kp.*₇₆₀ 80,37°), das 87,9% Isopropylalkohol und 12,1% Wasser enthält⁴. Mit Wasser mischbar¹.

Chlorcalciumverbindung⁵, Pulver, durch Wasser zerlegbar, kann zur Trennung von Aceton dienen.

Nachweis. Fuselölfreier (durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Tierkohle) Isopropylalkohol mit 0,5proz. *Piperon*lösung und vorsichtig mit konz. Schwefelsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann 30proz. Essigsäure zugegeben. Rosa bis rote Färbung. Isobutylalkohol gibt dieselbe Reaktion⁶.

p-Nitrobenzoesäureester. *F.* 110° (aus Alkohol)⁷.

p-Nitrophenylurethan⁸. *F.* 116° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

α -Naphthylurethan⁹. *F.* 105—106°. Glänzende, lange Tafeln (aus Ligroin).

p-Diphenylurethan¹⁰. *F.* 138° (aus Alkohol oder Benzol).

Allophanat¹¹. *F.* 180° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

p-Nitrobenzylphthalsäureester¹². Feine, farblose, seidige Nadeln, *F.* 74° (aus 95proz. Alkohol).

3-Nitrophenylsäuremonoester¹³. *F.* 152—153° (aus Wasser).

3, 5-Dinitrobenzoesäureester¹⁴. Monokline, prismatische Nadeln¹⁵, *F.* 122,1° (aus Petroläther oder 50proz. Alkohol). α -Naphthylaminverbindung *F.* 143—144° (aus Ligroin).

Anthrachinon- β -carbonsäureester¹⁶. *F.* 140—141° (aus Ligroin).

Mit Jod und *Ammoniak* tritt die Jodoformreaktion *nicht* ein (Unterschied von Aceton)¹⁷.

Überführung in Aceton durch Oxydation mit Chromsäure-Schwefelsäure¹⁸. Dient auch zum *mikroskopischen Nachweis* des Isopropylalkohols¹⁹ und zum Nachweis in Äthylalkohol²⁰, sowie zur quantitativen Bestimmung bei Abwesenheit von n-Propylalkohol²¹.

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495. — Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

Nach FISCHER, SCHMIDT *S.* 24.

Bestimmung in Äthylalkohol aus der verschiedenen Löslichkeit der Alkohole in Natronlauge: ARCHIBALD, BEAMER: *Ind. eng. ch. An. ed.* 4, 18 (1932). —

¹ LINNEMANN: *A.* 161, 50 (1872).

² CARRARA, COPPADORO: *G.* 331, 343 (1903).

³ ATKINS, WALLACE: *Soc.* 103, 1471 (1913).

⁴ YOUNG, FORTEY: *Soc.* 81, 735 (1902). ⁵ LINNEMANN: *A.* 136, 38 (1865).

⁶ REIF: *Z. Leb.* 55, 204 (1928); 57, 277 (1929); 60, 243 (1930) — *Arch.* 266, 382 (1929). — WÜHRER: *Pharm. Ztg.* 75, 845 (1930). — GUINOT: *Z. Leb.* 62, 330 (1931).

⁷ BUCHNER, MEISENHEIMER: *B.* 38, 626 (1905).

⁸ SHRINER, COX: *Am. soc.* 53, 1604 (1931).

⁹ NEUBERG, KANSKY: *Bioch.* 20, 447 (1909).

¹⁰ MORGAN, PETTET: *Soc.* 1931, 1124. ¹¹ BÉHAL: *Bull.* (4) 25, 478 (1919).

¹² REID: *Am. soc.* 39, 1251 (1917). ¹³ NICOLET, SACKS: *Am. soc.* 47, 2348 (1925).

¹⁴ REICHSTEIN: *Hel.* 9, 799 (1926). — MALONE, REID: *Am. soc.* 51, 3426 (1929).

¹⁵ BRYANT: *Am. soc.* 54, 3762 (1932).

¹⁶ REICHSTEIN: *Hel.* 9, 803 (1926).

¹⁷ POHL: *Bioch.* 127, 68 (1922).

¹⁸ BOEHM, NOETZEL: *Z. Leb.* 53, 388 (1927). — BODENDORF: *Arch.* 268, 249 (1930). — WEBER, KOCH: *Ch. Ztg.* 57, 74 (1933). — SHOJI: *Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo* 20, 97 (1933).

¹⁹ WEISS: *Z. Leb.* 57, 45 (1929).

²⁰ ROSENTHALER: *Pharm. Ztg.* 76, 3236 (1931).

²¹ PENZOLDT: *Analyst* 54, 2 (1929).

Durch Oxydation mit *Chromsäure*: NOETZEL: Z. Nahr. **53**, 388 (1927). — HOEFNER: Z. Nahr. **34**, 453 (1917).

Neben Aceton: CASSAR: Ind. eng. ch. **19**, 1061 (1927).

C ₃ H ₈ O	M. G. 60
C	60,0%
H	13,3%

25. n-Butylalkohol.



Flüssig, *F.* —179,9°¹, *Kp.*₇₆₀ 17,55°². Löslich in 11 Volumen Wasser³.

Nachweis. *Saurer 3-Nitrophthalsäureester*⁴. *F.* 146—147° (aus Wasser).

*Allophansäureester*⁵. *F.* 149,5—150,5° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

*p-Nitrobenzylphthalsäureester*⁶. *F.* 62° (aus 95proz. Alkohol).

*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*⁷. Monokline Platten und Nadeln⁸, *F.* 62,5° (aus 95proz. Alkohol oder Ligroin). α -Naphthylaminderivat *F.* 92,5—93° (aus Petroläther).

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁹. *F.* 122—123° (aus Ligroin).

*Phenylurethan*¹⁰. Lamellen, *F.* 55—56° (aus Petroläther).

α -*Naphthylurethan*¹¹. Sprossige, dünne Tafeln, *F.* 71—72° (aus Ligroin).

*p-Nitrophenylurethan*¹². *F.* 95,5° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

*p-Diphenylurethan*¹³. *F.* 109° (aus Alkohol oder Benzol).

*p-Joddiphenylurethan*¹⁴. *F.* 173—174° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495.

Nach FISCHER, SCHMIDT *S.* 24.

Nach LASSERRE *S.* 31.

Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

Zur Bestimmung in *Gasen* läßt man in 95—97proz. Kresol absorbieren¹⁵.

Durch Oxydation mit *Chromsäure*: SEMICHON, FLANZY: *C. r.* **195**, 254 (1932). — JOHNSON: Ind. eng. ch. An. ed. **4**, 20 (1932). — WEBER, KOCH: *Ch. Ztg.* **57**, 74 (1933).

Analyse von Äthyl- und Butylalkoholgemischen: WERKMANN, OSBOURNE: Ind. eng. ch. An. ed. **3**, 387 (1932).

26. Sek. Butylalkohol.



Flüssig, *Kp.*₇₆₀ 99,5°¹⁶. Löslich in 8 Teilen Wasser von 20°¹⁷.

Nachweis. α -*Naphthylurethan*¹¹. Lange Tafeln, *F.* 97—98° (aus Ligroin).

*p-Nitrophenylurethan*¹². *F.* 75° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*¹⁸. Orthorhombische, längliche Platten⁸, *F.* 75,6° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495. — Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

¹ CARRARA, COPPADORO: *G.* **33 I**, 343 (1903).

² WILLCOX, BRUNEL: *Am. soc.* **38**, 1837 (1915).

³ LINNEMANN: *A.* **161**, 183 (1872).

⁴ NICOLET, SACKS: *Am. soc.* **47**, 2348 (1925).

⁵ BÉHAL: *Bull.* (4) **25**, 477 (1919).

⁶ REID: *Am. soc.* **39**, 1251 (1917).

⁷ REICHSTEIN: *Hel.* **9**, 799 (1926). — MALONE, REID: *Am. soc.* **51**, 3426 (1929).

⁸ BRYANT: *Am. soc.* **54**, 3762 (1932).

⁹ REICHSTEIN: *Hel.* **9**, 805 (1926).

¹⁰ BLAISE: *Bull.* (3) **29**, 329 (1903).

¹¹ NEUBERG, KANSKY: *Bioch.* **20**, 447 (1909). — FRENCH, BICKEL: *Am. soc.* **48**, 747 (1926).

¹² SHRINER, COX: *Am. soc.* **53**, 1604 (1931).

¹³ MORGAN, PETTET: *Soc.* **1931**, 1124.

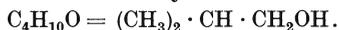
¹⁴ KAWAI, TAMURA: *Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo* **13**, 270 (1930).

¹⁵ DAVIS: *Ind. eng. ch.* **15**, 631 (1923).

¹⁶ TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* **25**, 300 (1911).

¹⁷ NORRIS, GREEN: *Am.* **26**, 305 (1901). ¹⁸ MALONE, REID: *Am. soc.* **51**, 3426 (1929).

27. Isobutylalkohol.



Flüssig, *F.* -108° ¹, *Kp.*₇₆₀ $108,15^\circ$ ². Löslich in 10 Teilen Wasser³. Bildet mit Wasser ein bei $90,5^\circ$ konstant siedendes Gemisch⁴.

Nachweis. Reaktion mit *Piperonal* S. 28.

Beim Kochen mit Iproz. *Ferrocyankalium*⁵ im Lichte (am besten Quarzlichtbestrahlung) Orangefärbung (spezifisch).

*p-Nitrophenylurethan*⁶. *F.* 80° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

α -*Naphthylurethan*⁷. Feine Nadeln, *F.* $103-105^\circ$ (aus Ligroin).

*Allophanat*⁸. *F.* $180,5^\circ$ (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*⁹. Monokline Platten und Nadeln¹⁰, *F.* $87-88^\circ$ (aus Ligroin). α -*Naphthylaminderivat* *F.* $105,5-106,5^\circ$ (aus Ligroin).

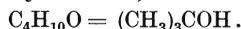
*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁹. *F.* $121-122^\circ$ (aus Ligroin).

*Phenylurethan*¹¹. *F.* $85,5-86^\circ$ (aus Ligroin).

Oxydation zu *Isobuttersäure*¹² (S. 107) mit alkalischem Permanganat in der Kälte. — Oxydation zu *Isobutyraldehyd* S. 5, 56.

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495. — Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

28. Tert. Butylalkohol, Trimethylcarbinol.



Hexagonale Krystalle, die beim Abkühlen in rhombische Tafeln und Prismen übergehen¹³. *F.* $25,45^\circ$ ¹⁴, *Kp.*₇₆₀ $82,55^\circ$ ¹⁵. Mit Wasser mischbar¹⁶. Bildet ein mit Wasser konstant siedendes Gemisch. *Kp.*₇₆₀ $79,92^\circ$ ¹⁵.

Nachweis. α -*Naphthylurethan*⁷. Lange Tafeln, *F.* $100-101^\circ$ (aus Ligroin).

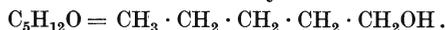
*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*⁹. Orthorhombische, längliche Platten¹⁰, *F.* $141,5$ bis $142,5^\circ$ (aus Ligroin). α -*Naphthylaminderivat* *F.* $143-144^\circ$ (aus Ligroin).

*Allophanat*⁸. *F.* 190° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495. — Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	M. G. 74
C	64,9%
H	13,5%

29. Prim. n-Amylalkohol.



Flüssig, *Kp.*₇₆₀ $137,8^\circ$ ¹⁷.

Nachweis. *p-Nitrophenylurethan*^{6, 18}. *F.* 86° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

α -*Naphthylurethan*¹⁸. *F.* 68° (aus Ligroin).

*p-Diphenylurethan*¹⁹. *F.* 99° (aus Alkohol oder Benzol).

¹ CARRARA, COPPADORO: *G.* **33 I**, 343 (1903).

² TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* **25**, 300 (1911).

³ LINNEMANN: *A.* **160**, 238 (1871). ⁴ PIERRE, PUCHOT: *A.* **163**, 294 (1872).

⁵ KUTZLNIGG: *Z. anal.* **77**, 349 (1929). — WEBER, KOCH: *Ch. Ztg.* **57**, 73 (1933).

⁶ SHREINER, COX: *Am. soc.* **53**, 1604 (1931). ⁷ NEUBERG, KANSKY: *Bioch.* **20**, 447 (1909).

⁸ BÉHAL: *Bull.* (4) **25**, 477 (1919). ⁹ REICHSTEIN: *Hel.* **9**, 802 (1926).

¹⁰ BRYANT: *Am. soc.* **54**, 3762 (1932). ¹¹ BLAISE, PICCARD: *A. ch.* (8) **26**, 270 (1912).

¹² FOURNIER: *Bull.* (4) **5**, 920 (1909).

¹³ PUSINEWSKY: *A.* **162**, 230 (1872). — WAHL: *Z. phys.* **88**, 145 (1914).

¹⁴ DE FORCRAND: *C. r.* **136**, 1034 (1903). ¹⁵ YOUNG, FORTEY: *Soc.* **81**, 729 (1902).

¹⁶ LINNEMANN: *A.* **162**, 25 (1872).

¹⁷ MALONE, REID: *Am. soc.* **51**, 3426 (1929). — KAO, MA: *Sc. rep. Tsing Hua Un.* **A 1**, 181 (1932).

¹⁸ FRENCH: BICKEL: *Am. soc.* **48**, 747 (1926).

¹⁹ MORGAN, PETTET: *Soc.* **1931**, 1124.

p-Joddiphenylurethan¹. Nadelförmige Prismen, *F.* 165,3—165,5° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

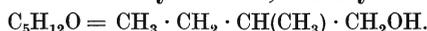
3, 5-Dinitrobenzoesäureester². *F.* 46,4° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung nach ZEISEL³: *M.* 495. — Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

Nach FISCHER, SCHMIDT S. 24.

Durch *Oxydation* mit Chromsäure: SEMICHON, FLANZY: C. r. **195**, 254 (1932).

30. Aktiver Amylalkohol, d-Amylalkohol.



Charakteristisch riechende Flüssigkeit, stärker betäubend als Isoamylalkohol, reizt aber nicht zum Husten. *Kp.* 128°⁴.

Nachweis. Mit *Vanillinschwefelsäure* Rotfärbung, mit Wasser purpurn, dann blaustichig. Nach langem Stehen roter Niederschlag. Fuselöl kann so bis 1 : 50000 nachgewiesen werden⁵.

Mit je 4 Tropfen einer Lösung von α -Naphthol in 100 ccm 50proz. Alkohol, *p*-Phenylendiamin (4,5 g in 100 ccm abs. Alkohol) und Soda (4,5 g in 100 ccm Wasser) intensiv blauviolette Färbung⁶.

3, 5-Dinitrobenzoesäureester⁷. *F.* 70—70,5° (aus Ligroin). α -Naphthylaminderivat *F.* 100—101° (aus Ligroin-Toluol).

*Saurer 3-Nitrophthalsäureester*⁸. *F.* 157—158° (aus Wasser).

α -Naphthylurethan⁹. Feine Nadeln, *F.* 82° (aus Ligroin).

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495. — Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

Nach FISCHER, SCHMIDT S. 24.

Nach LASSERRE¹⁰ (auch für n-Butylalkohol). 10 ccm der Probe mit 60—70 ccm Schwefelkohlenstoff, dann mit 450 ccm gesättigter Kochsalzlösung und so viel Wasser (etwa 50 ccm) versetzen, daß das Kochsalz wieder gelöst wird, 5 Minuten schütteln, Schwefelkohlenstoff abgießen und die Ausschüttlung noch zweimal wiederholen. Den Schwefelkohlenstoff mit 3 ccm konz. Schwefelsäure schütteln, die Säure abziehen, zweimal mit je 1 ccm Schwefelsäure nachwaschen. Über die auf 60° erwärmte Säure Luftstrom leiten, dann vorsichtig 20 ccm siedendes Wasser zusetzen, wieder abkühlen, 5 g Kaliumbichromat und 1 ccm Schwefelsäure zusetzen; im verschlossenen Kolben 1 Stunde auf 50° erwärmen. Dann auf 100 ccm mit Wasser auffüllen, 25 ccm mit Benzol (30 ccm) ausschütteln, Benzol durch benzolflechtes Filter gießen, ein gleiches Volumen Alkohol zusetzen, mit alkoholischer $\frac{1}{20}$ -Kalilauge und Phenolphthalein die entstandene Valeriansäure (Buttersäure) titrieren¹¹.

31. Prim. Isoamylalkohol.



Flüssigkeit von durchdringendem, zum Husten reizendem Geruch und brennendem Geschmack¹². *Kp.* 132,0°¹³.

¹ KAWAI, TAMURA: Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo **13**, 270 (1930).

² MALONE, REID: Am. soc. **51**, 3426 (1929). — KAO, MA: Sc. rep. Tsing Hua Un. A **1**, 181 (1932).

³ NENCKI, ZALECKI: Z. physiol. **30**, 408 (1900).

⁴ MARCKWALD, Mc KENZIE: B. **34**, 490 (1901).

⁵ HIGASI: J. coll. agr. Tokyo **5**, 167 (1913) — Bull. Inst. ch. res. Tokyo **1**, 47 (1928).

⁶ WYSS, HERZFELD, REWIDZOW: Z. physiol. **64**, 479 (1910).

⁷ REICHSTEIN: Hel. **9**, 799 (1926).

⁸ NICOLET, SACKS: Am. soc. **47**, 2348 (1925).

⁹ NEUBERG, KANSKY: Bioch. **20**, 448 (1909).

¹⁰ LASSERRE: Ann. Chim. appl. **15**, 338 (1910).

¹¹ Siehe auch SEMICHON, FLANZY: C. r. **195**, 254 (1932).

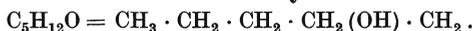
¹² PEDLER: Soc. **21**, 74 (1868).

¹³ TIMMERMANS: Beilstein, 4. Aufl. Erg. I, 196 (1928).

Nachweis. Mit *Piperonal*¹ und 50 proz. Schwefelsäure Blaufärbung.
*Phenylurethan*². *F.* 56,6° (aus Ligroin).
*p-Nitrophenylurethan*³. *F.* 97,5° (aus Tetrachlorkohlenstoff).
 α -*Naphthylurethan*^{4,5}. Dünne Tafeln, *F.* 67—68° (aus verd. Alkohol).
*3,5-Dinitrobenzoesäureester*⁶. *F.* 61—62° (aus Ligroin). α -*Naphthylamin-*
verbindung *F.* 104—105° (aus Ligroin-Toluol).
*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁶. *F.* 88—89° (aus Ligroin).
*Saurer 3-Nitrophthalsäureester*⁷. *F.* 165—166° (aus Wasser).
Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495. — Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371 —
B. 40, 2029 (1907).

C ₅ H ₁₂ O	M. G. 88
C	68,2%
H	13,6%

32. Sek. Normalamylalkohol.



Flüssig, *Kp.*₇₆₀ 118,9°⁸. Löslich in 6 Vol. Wasser⁹.

Nachweis. *Allophanat*¹⁰. *F.* 154° (aus Alkohol, Benzol oder Ligroin).

α -*Naphthylurethan*⁵. Büschel feiner Nadeln, *F.* 76—79° (aus Ligroin).

*3,5-Dinitrobenzoesäureester*¹¹. *F.* 62,1° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495. — Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

33. Sek. Isoamylalkohol.

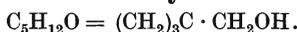


Flüssig, *Kp.*₇₆₀ 111,3—111,5°^{8,12}.

Nachweis neben primärem Isoamylalkohol. Man löst in 3 T. 4,5 n-Bromwasserstoff und erhitzt 1 Stunde im Einschlußrohr auf 100°. Der sekundäre Alkohol geht in Amylen über¹².

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495. — Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

34. Tert. Butylcarbinol.



Pfefferminzähnlich riechende Krystalle, *F.* 52—53°^{13,14}, *Kp.* 113°¹⁵. Sehr flüchtig.

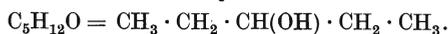
Nachweis. *Phenylurethan*^{14,16}. *F.* 114° (aus Ligroin).

*Semicarbazon des Brenztraubensäureesters*¹⁷. *F.* 168°.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

- ¹ WEBER, KOCH: *Ch. Ztg.* **57**, 74 (1933).
² LEVINE, ALLEN: *J. biol. chem.* **27**, 440 (1916).
³ SHRINER, COX: *Am. soc.* **53**, 1604 (1931).
⁴ FRENCH, BICKEL: *Am. soc.* **48**, 747 (1926).
⁵ NEUBERG, KANSKY: *Bioch.* **20**, 445 (1909).
⁶ REICHSTEIN: *Hel.* **9**, 802 (1926).
⁷ NICOLET, SACKS: *Am. soc.* **47**, 2348 (1925).
⁸ WILLCOX, BRUNEL: *Am. soc.* **38**, 1838 (1916). — PICKARD, KENYON: *Soc.* **99**, 55 (1911); **101**, 627 (1912); **103**, 1957 (1913). — *d*-Form 118,5—119,5°.
⁹ BIELOHOUBEK: *B.* **9**, 925 (1878).
¹⁰ BÉHAL: *Bull.* (4) **25**, 478 (1919).
¹¹ MALONE, REID: *Am. soc.* **51**, 3426 (1929).
¹² MICHAEL, ZEIDLER: *A.* **385**, 262, 264 (1911). — *d*-Form *F.* 110—112°: PICKARD, KENYON: *Soc.* **101**, 630 (1912).
¹³ TISSIER: *A. ch.* (6) **29**, 340 (1893).
¹⁴ WHITMORE, ROTHROCK: *Am. soc.* **54**, 3431 (1932).
¹⁵ SCHÄUBLE, LÖBL: *M.* **25**, 1009 (1904). — SAMEC: *A.* **351**, 256 (1907).
¹⁶ RICHARD: *A. ch.* (6) **21**, 337 (1910).
¹⁷ BOUVEAULT: *C. r.* **138**, 984 (1904).

35. Diäthylcarbinol.



Flüssig, $Kp_{.760}$ 114,8—115,2°¹.

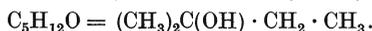
Nachweis. 3, 5-Dinitrobenzoesäureester². Nadeln, $F.$ 97° (aus 60proz. Methylalkohol).

*Allophanat*³. $F.$ 179,5° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

α -Naphthylurethan⁴. $F.$ 71—72° (aus Ligroin).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: $M.$ 371.

36. Tert. Amylalkohol, Amylenhydrat.



Flüssig, $F.$ —8,4°⁵, $Kp_{.760}$ 102,3°^{5, 6}. Löst sich in 8 T. Wasser.

Prüfung. D.A.B. VI, 61 (1926).

Nachweis. Die alkoholische Lösung gibt mit *Schwefelsäure* und 5proz. *Weinsäure* schön rosenrote Färbung⁷.

*Allophanat*³. $F.$ 152° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

3, 5-Dinitrobenzoesäureester⁸. Monokline, längliche Platten⁹, $F.$ 117—118° (aus Ligroin). α -Naphthylaminderivat $F.$ 123—129,5° (aus Ligroin-Toluol).

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁸. (Aus käuflichem Amylenhydrat.) $F.$ 98 bis 99° (aus Ligroin).

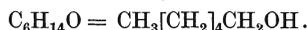
α -Naphthylurethan¹⁰. Lange, spießige Tafeln, $F.$ 71—72° (aus Ligroin).

Nachweis neben sek. Isoamylalkohol. Man erhitzt mit 7 T. 3n-Bromwasserstoff 5 Minuten im Einschlußrohr auf 100°. Nur das Amylenhydrat geht in Trimethylen über¹¹.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: $M.$ 371 — B. 40, 2029 (1907).

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	M. G. 88
C	68,2%
H	13,6%

37. n-Hexylalkohol.



Flüssig, $Kp_{.760}$ 155,2°¹². Erstarrt in Kohlendioxyd-Äther¹³.

Nachweis. 3, 5-Dinitrobenzoesäureester¹⁴. $F.$ 60—61° (aus 95proz. Alkohol).

α -Naphthylaminverbindung $F.$ 103—104° (aus Ligroin-Toluol).

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁸. $F.$ 88—89° (aus Ligroin).

α -Naphthylurethan¹⁵. $F.$ 59° (aus Ligroin).

¹ WILLCOX, BRUNEL: Am. soc. **38**, 1838 (1916). — PICKARD, KENYON: Soc. **99**, 55 (1911); **101**, 627 (1912); **103**, 1957 (1913). — *d*-Form 118,5—119,5°.

² BOESE, JONES, MAJOR: Am. soc. **53**, 3530 (1931).

³ BÉHAL: Bull. (4) **25**, 478 (1919).

⁴ BICKEL, FRENCH: Am. soc. **48**, 749 (1926).

⁵ TIMMERMANS: Bull. soc. ch. Belg. **27**, 334 (1914).

⁶ ATKINS, WALLACE: Soc. **103**, 1469 (1913). — JEFREMOW: Russ. **50**, 361 (1920).

⁷ EKKERT: Ph. Z. H. **66**, 599 (1925).

⁸ REICHSTEIN: Hel. **9**, 802, 805 (1926).

⁹ BRYANT: Am. soc. **54**, 3762 (1932).

¹⁰ NEUBERG, KANSKY: Bioch. **20**, 445 (1909). ¹¹ MICHAEL, ZEIDLER: A. **385**, 262 (1911).

¹² WILLCOX, BRUNEL: Am. soc. **38**, 1837 (1916). — MALONE, REID: Am. soc. **51**, 3427 (1929) 156,1°. — KAO, MA: Sc. rep. Tsing Hua Un. A **1**, 181 (1932) 157°.

¹³ FRENTZEL: B. **16**, 744 (1883).

¹⁴ REICHSTEIN: Hel. **9**, 802 (1926). — MALONE, REID: Am. soc. **51**, 3424 (1929). $F.$ 58,4°.

¹⁵ FRENCH, BICKEL: Am. soc. **48**, 747 (1926).

p-Nitrophenylurethan¹. *F.* 103° (aus Tetrachlorkohlenstoff).
p-Joddiphenylurethan². Nadelförmige Prismen, *F.* 156,1—156,3° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

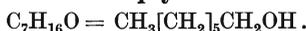
*Allophanat*³. *F.* 165° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

Bestimmung nach ZEREWITNOFF: *M.* 371.

Durch *Oxydation* mit Chromsäure: SEMICHON, FLANZY: C. r. **195**, 254 (1932).

C ₆ H ₁₄ O	M. G. 102
C	70,6%
H	13,7%

38. n-Heptylalkohol.



Flüssig, *F.* -36,5°⁴, *Kp.*₇₆₀ 172,5—173,5°^{2,5}.

Nachweis. 3, 5-Dinitrobenzoesäureester⁶. *F.* 47—48,5° (aus Ligroin). α -Naphthylaminverbindung 57—58,5° (aus Ligroin-Toluol).

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁶. *F.* 76—77° (aus Ligroin).

*Phenylurethan*⁷. *F.* 60° (aus Ligroin).

α -Naphthylurethan⁸. Feine Nadeln, *F.* 62° (aus Ligroin).

p-Nitrophenylurethan¹. *F.* 102° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

p-Joddiphenylurethan². *F.* 150,1—150,9°. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff), Platten (aus Aceton).

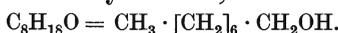
*Allophanat*³. *F.* 160° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

Bestimmung nach ZEREWITNOFF: *M.* 371.

Durch *Oxydation* mit Chromsäure: SEMICHON, FLANZY: C. r. **195**, 254 (1932).

C ₇ H ₁₆ O	M. G. 116
C	72,4%
H	13,8%

39. n-Octylalkohol, Octanol-1.



Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, *F.* -15°⁹, *Kp.* 195,5° (korr.)^{10,11}, 196—197°¹².

Nachweis. *Phenylurethan*¹³. *F.* 74,2° (aus Ligroin).

α -Naphthylurethan¹⁴. Spießige Nadeln, *F.* 66° (aus Ligroin).

p-Joddiphenylurethan¹⁵. Nadeln, *F.* 148,2—149,2° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

¹ SHRINER, COX: Am. soc. **53**, 1604 (1931).

² KAWAI, TAMURA: Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo **13**, 270 (1930). — KAO, MA: Sc. rep. Tsing Hua Un. A **1**, 181 (1932) 176°.

³ BÉHAL: Bull. (4) **25**, 477 (1919). ⁴ CARRARA, COPPADORO: G. **33 I**, 343 (1903).

⁵ WILLCOX, BRUNEL: Am. soc. **38**, 1837 (1916). — MALONE, REID: Am. soc. **51**, 3427 (1929) 156,1°. — KAO, MA: Sc. rep. Tsing Hua Un. A **1**, 181 (1932) 157°.

⁶ REICHSTEIN: Hel. **9**, 802, 805 (1926). — SHOJI: Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo **20**, 98 (1933).

⁷ LEVINE, TAYLOR: J. biol. chem. **35**, 283, 760 (1918).

⁸ NEUBERG, KANSKY: Bioch. **20**, 449 (1909).

⁹ FRANCHIMONT: Rec. **16**, 132 (1897). — CARRARA, COPPADORO: G. **33 I**, 343 (1903). *F.* -17,9°. — LESPIEAU: C. r. **158**, 1188 (1914). *F.* -14°.

¹⁰ ZANDER: A. **224**, 84 (1884).

¹¹ MALONE, REID: Am. soc. **51**, 3426 (1929). — KAO, MA: Sc. rep. Tsing Hua Un. A **1**, 181 (1932).

¹² Gildemeister, Hoffmann I, 419 (1928).

¹³ CHABLAY: A. ch. (9) **8**, 215 (1917).

¹⁴ NEUBERG, KANSKY: Bioch. **20**, 445 (1909).

¹⁵ KAWAI, TAMURA: Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo **13**, 270 (1930).

p-Nitrophenylurethan¹. Fast farblose, glänzende Blättchen, *F.* 111° (aus Benzol).

*Allophanat*². *F.* 157° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

3, 5-Dinitrobenzoesäureester³. *F.* 61—62° (aus Ligroin), 60,8° (aus 95proz. Alkohol)⁴. α -Naphthylaminderivat *F.* 48—49,5° (aus Ligroin-Toluol).

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁵. *F.* 86—87° (aus Ligroin).

p-Nitrobenzylphthalsäureester⁶. *F.* 41,0° (aus 95proz. Alkohol).

Oxydation^{7, 8} führt zu Caprylaldehyd (S. 59) und Caprylsäure (S. 114).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

40. Caprylalkohol, Octanol-2.



Flüssig, *Kp.*₇₆₂ 179—179,2°⁹, *Kp.*₁₂₀ 110°¹⁰, *Kp.*_{10,1} 75,5°¹¹.

Nachweis. 3, 5-Dinitrobenzoesäureester¹². *F.* 32,2° (aus Ligroin oder 95proz. Alkohol). α -Naphthylaminderivat *F.* 66—67° (aus Ligroin-Toluol).

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁵. *F.* 50—52° (käuflisches Produkt). Aus Ligroin.

*Semicarbazon des Brenztraubensäureesters*¹³. *F.* 118—119° (aus Methylalkohol).

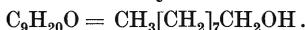
α -Naphthylurethan¹⁴. *F.* 63° (aus Ligroin).

*Allophanat*¹. *F.* 155° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	M. G. 130
C	73,8%
H	13,8%

41. n-Nonylalkohol.



Citronellol¹⁵ und rosenartig¹⁶ riechende Flüssigkeit, *F.* —5°^{17, 18}, *Kp.*₇₆₀ 213,5°^{17, 18}.

Nachweis. *Phenylurethan*¹⁵. *F.* 62—64° (aus Alkohol).

p-Joddiphenylurethan¹⁹. *F.* 148,4—149,2°. Haarförmige Krystalle (aus Tetra-chlorkohlenstoff), vierseitige Platten (aus Aceton).

*Allophanat*². *F.* 158° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

3, 5-Dinitrobenzoesäureester¹⁷. *F.* 52,2° (aus 95proz. Alkohol).

p-Nitrophenylurethan²⁰. Glänzende Blättchen, *F.* 104° (aus 50proz. Alkohol).

¹ VAN HOOGSTRATEN: *Rec.* **51**, 426 (1932).

² BÉHAL: *Bull.* (4) **25**, 477 (1919).

³ REICHSTEIN: *Hel.* **9**, 802 (1926).

⁴ MALONE, REID: *Am. soc.* **51**, 3426 (1929). — KAO, MA: *Sc. rep. Tsin Hua Un. A.* **1**, 181 (1932).

⁵ REICHSTEIN: *Hel.* **9**, 805 (1926).

⁶ REID: *Am. soc.* **39**, 1251 (1917).

⁷ Gildemeister, Hoffmann I, 419 (1928).

⁸ Schimmel **1899** **I**, 25.

⁹ SCHIFF: *A.* **220**, 103 (1883). *Kp.*₇₆₅ 180,3°. — MALONE, REID: *Am. soc.* **51**, 3427 (1929).

¹⁰ SMITH: *Soc.* **105**, 1707 (1914).

¹¹ KAHLBAUM: *Siedetemp. u. Druck* 1885, 92.

¹² REICHSTEIN: *Hel.* **9**, 802 (1926). — MALONE, REID: *Am. soc.* **51**, 3426 (1929).

¹³ BOUVEAULT: *C. r.* **138**, 984 (1904).

¹⁴ FRENCH, BICKEL: *Am. soc.* **48**, 747 (1926).

¹⁵ STEPHAN: *J. pr.* (2) **62**, 532 (1900).

¹⁶ Gildemeister, Hoffmann I, 420 (1928).

¹⁷ MALONE, REID: *Am. soc.* **51**, 3426 (1929).

¹⁸ KRAFFT: *B.* **19**, 2221 (1886). — KAO, MA: *Sc. rep. Tsing Hua Un. A* **1**, 181 (1932).

¹⁹ KAWAI, TAMURA: *Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo* **13**, 270 (1930).

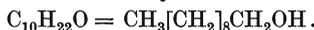
²⁰ HOPPENBROUWERS: *Rec.* **51**, 951 (1932).

*Oxydation*¹ mit Chromsäure gibt einen citronellalartig riechenden Aldehyd, aus dem mit feuchtem Silberoxyd Pelargonsäure (S. 115) gebildet wird.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₉ H ₂₀ O	M. G. 144
C	75,0%
H	13,9%

42. n-Decylalkohol.



Dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl, *F.* 7° (großblättrig oder in großen, glasglänzenden, rektangulären Tafeln)², *Kp.*₋₇₆₀ 231° (korr.)^{3,4}.

Nachweis. *Semicarbazon* des *Brenztraubensäureesters*⁵. *F.* 143° (aus Methylalkohol).

*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*⁶. *F.* 56—57° (aus Leichtbenzin). *α*-Naphthylaminderivat *F.* 48—51° (aus Ligroin-Toluol).

*Anthrachinon-β-carbonsäureester*⁶. *F.* 91—92° (aus Benzin).

*Phenylurethan*⁵. Kleine Nadeln, *F.* 59,6° (aus Benzol, dann Alkohol).

*α-Naphthylurethan*⁵. *F.* 71,4° (aus Benzol, dann Alkohol).

*p-Nitrophenylurethan*⁷. Glänzende Blättchen, *F.* 117° (aus Benzol, Alkohol oder Äther).

*p-Joddiphenylurethan*⁸. *F.* 147°. Haarförmige Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff), lange, vierseitige Platten (aus Aceton).

*Allophanat*⁹. *F.* 159° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₁₀ H ₂₂ O	M. G. 158
C	76,0%
H	13,9%

43. n-Undecylalkohol.



Flüssig, *F.* -11°¹⁰, *Kp.*₋₂₅ 147°¹¹, *Kp.*₋₁₆ 140°¹².

Nachweis. *Phenylurethan*¹². Nadeln, *F.* 62° (aus Alkohol).

*p-Joddiphenylurethan*⁸. *F.* 146,5. Haarförmige Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff), lange Platten (aus Aceton).

*Allophanat*⁹. *F.* 155,5—156° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

*p-Nitrophenylurethan*¹³. Glänzende Blättchen, *F.* 99,5° (aus Alkohol).

*Oxydation*¹² mit Chromsäuregemisch liefert Undecylsäure (S. 115).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₁₁ H ₂₄ O	M. G. 172
C	76,7%
H	13,9%

¹ STEPHAN: *J. pr.* (2) **62**, 532 (1900).

² KRAFFT: *B.* **16**, 1717 (1883).

³ KRAFFT: *B.* **19**, 2221 (1886). — KAO, MA: *Sc. rep. Tsing Hua Un. A* **1**, 181 (1932).

⁴ KAO, MA: *Sc. rep. Tsing Hua Un. A* **1**, 181 (1932).

⁵ KOMPPA, TALVITIE: *J. pr.* (2) **135**, 201 (1932). ⁶ REICHSTEIN: *Hel.* **9**, 802, 805 (1926).

⁷ VAN HOOGSTRAATEN: *Rec.* **51**, 426 (1932).

⁸ KAWAL, TAMURA: *Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo* **13**, 270 (1930).

⁹ BÉHAL: *Bull.* (4) **25**, 477 (1919).

¹⁰ BLAISE, GUÉRIN: *Bull.* (3) **29**, 1207 (1903). — JEFFREYS: *Am.* **22**, 37 (1899).

¹¹ LEVENE, WEST, ALLEN, VAN DER SCHEER: *J. biol. chem.* **23**, 72 (1915).

¹² JEFFREYS: *Am.* **22**, 37 (1899).

¹³ HOPPENBROUWERS: *Rec.* **51**, 951 (1932).

44. n-Dodecylalkohol.



Blätter, *F.* 24° (aus verd. Alkohol)^{1, 2}, *Kp.* 255—259°³, *Kp.*₁₅ 143,5°².

Nachweis. *p*-Joddiphenylurethan⁴. Haarförmige Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff), lange Platten (aus Aceton), *F.* 145,7°.

p-Nitrophenylurethan⁵. Fast farblose, glänzende Blättchen, *F.* 117° (aus Benzol, Alkohol oder Äther).

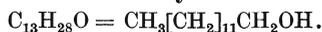
α -Naphthylurethan⁶. *F.* 80° (aus Ligroin).

Allophanat. *F.* 159,5°⁷ (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₁₂ H ₂₆ O	M. G. 186
C	77,4%
H	14,0%

45. n-Tridecylalkohol.



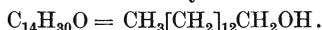
F. 30,5⁷, *Kp.*₁₆ 140°⁴.

Nachweis. *p*-Joddiphenylurethan⁴. Haardünne Scheiben (aus Tetrachlorkohlenstoff), lange Platten (aus Aceton), *F.* 144—144,5°.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₁₃ H ₂₈ O	M. G. 200
C	78,0%
H	14,0%

46. n-Tetradecylalkohol.



F. 38° (aus verd. Alkohol), *Kp.*₁₅ 170°^{8, 9}.

Nachweis. *p*-Joddiphenylurethan. Haardünne Scheiben (aus Tetrachlorkohlenstoff), Nadeln (aus Aceton), *F.* 142,2—143°⁴.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₁₄ H ₃₀ O	M. G. 214
C	78,5%
H	14,0%

47. n-Pentadecylalkohol.



F. 45—46°^{10, 11}.

Nachweis. Phenylurethan¹¹. Blättchen, *F.* 72° (aus Ligroin).

p-Joddiphenylurethan⁴. Haarförmige Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff), lange, haardünne Schilder (aus Aceton), *F.* 141,3—141,5°.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₁₅ H ₃₂ O	M. G. 228
C	79,0%
H	14,0%

¹ SCHEUBLE, LÖBL: *M.* **25**, 348 (1904).

² KRAFFT: *B.* **16**, 1718 (1883).

³ BOUVEAULT, BLANC: *Bull.* (3), **31**, 674 (1904).

⁴ KAWAI, TAMURA: *Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo* **13**, 270 (1930).

⁵ VAN HOOGRATEN: *Rec.* **51**, 426 (1932). ⁶ BICKEL, FRENCH: *Am. soc.* **48**, 749 (1926).

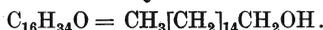
⁷ BLAU: *M.* **26**, 106 (1905). ⁸ KRAFFT: *B.* **16**, 1720 (1883); **23**, 2360 (1890).

⁹ GARNER, RUSHBROOKE: *Soc.* **1927**, 1351. — PHILLIPS, MUMFORD: *Soc.* **1933**, 235.

¹⁰ SIMONINI: *M.* **14**, 81 (1893).

¹¹ JEFFRAYS: *Am.* **22**, 28 (1899).

48. Cetylalkohol.



Blätter, *F.* 49,3°¹ (aus Methylalkohol¹, Alkohol oder Essigester^{2,3}).

Nachweis. *p*-Nitrophenylurethan⁴. *F.* 117—118° (aus Alkohol).

α-Naphthylurethan⁵. Feine Nadeln, *F.* 81—82° (aus Ligroin).

*Brenztraubensäureester*⁶. *F.* 26,5—27,5°. Semicarbazon tafelige Prismen, *F.* 140—141° (aus Essigester): *M.* 299.

p-Joddiphenylurethan^{7,8}. *F.* 138—138,5° (aus Aceton).

β-Anthrachinonylurethan⁷. Gelbe Krystalle, *F.* 203—204°.

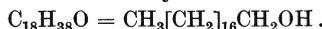
p-[Diphenylamino]phenylurethan⁷. Nadeln, *F.* 95,5—96,5° (aus Alkohol oder Ligroin).

*Phthalestersäure*⁶. *F.* 61—62° (aus Benzol, dann Chloroform). Natriumsalz in Wasser schwer, in Äther leicht löslich. Das Kaliumsalz verhält sich umgekehrt. Silbersalz aus Äther, Alkohol oder Benzol. Ag 21,71%.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$C_{16}H_{34}O$	M. G. 242
C	79,3%
H	14,0%

49. Stearylalkohol.



Blätter, *F.* 59,4—59,8° (aus Methylalkohol¹, Benzol¹ oder Aceton⁹), *Kp.*₁₅ 210°⁹.

Nachweis. Acetat¹. *F.* 33° (aus Alkohol).

β-Anthrachinonylurethan⁸. Gelbe Krystalle, *F.* 202,5—203,5°.

p-Joddiphenylurethan⁸. Haarförmige Krystalle, *F.* 137,2—137,5° (aus Aceton).

p-Nitrophenylurethan¹⁰. Farblose, wachsartige Nadeln, *F.* 115° (aus Benzol).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$C_{18}H_{38}O$	M. G. 270
C	80,0%
H	14,1%

50. Allylalkohol.



Flüssigkeit von heftig reizendem Geruch, dessen unangenehme Wirkungen aber erst einige Zeit nach dem Einatmen bemerkbar werden¹¹. *Kp.*₇₆₀ 97°¹² (korr.).

*Charakterisierung des Allylalkohols und seiner Derivate*¹³. Man versetzt 0,1 g Allylalkohol mit so viel 0,6proz. Bromwasser, bis die Flüssigkeit nach vorübergegangener Entfärbung dauernd schwach gelb bleibt, entfernt den Bromüberschuß durch Kochen, läßt erkalten, mischt je 0,4 ccm dieser Flüssigkeit mit je 0,1 ccm einer 5proz. alkoholischen Kodein-, Resorcin-, Thymol- oder *β*-Naphthollösung und je 2 ccm Schwefelsäure 1,84 und erhitzt 2—4 Minuten

¹ SMITH: Soc. **1931**, 802. — PHILLIPS, MUMFORD: Soc. **1933**, 235.

² KRAFFT: B. **16**, 1721 (1883). — BLEYBERG, ULRICH: B. **64**, 2510 (1931).

³ POWER, ROGERSON: Soc. **101**, 10 (1912). ⁴ HOPPENBROUWERS: Rec. **51**, 952 (1932).

⁵ NEUBERG, KANSKY: Bioch. **20**, 445 (1909).

⁶ WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI: A. **378**, 98 (1911).

⁷ KAWAI: Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo **13**, 260 (1930).

⁸ KAWAI, TAMURA: Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo **13**, 270 (1930).

⁹ LEVENE, WEST, VAN DER SCHEER: J. biol. chem. **20**, 531 (1915).

¹⁰ VAN HOOGSTRAATEN: Rec. **51**, 426 (1932).

¹¹ TOLLENS, HENNINGER: A. **156**, 134 (1870). — TORNOË: B. **21**, 1287 (1888).

¹² ATKINS, WALLACE: Soc. **103**, 1469 (1913). ¹³ Beilstein, 4. Aufl., **1**, 437 (1918).

im siedenden Wasserbade. Kodein und Thymol liefern violettrote, Resorcin weinrote, β -Naphthol gelbe, grün fluoreszierende Färbung. Diese Farbenreaktionen sind auf die Bildung von Glycerinaldehyd durch die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol zurückzuführen [DENIGÈS: Bull. (4) 5, 878 (1909)]. Erhitzt man 2,5 ccm der obigen Glycerinaldehydlösung mit 5 ccm 0,6proz. Bromwasser 20 Minuten im siedenden Wasserbade und verjagt dann den Bromüberschuß durch Kochen, so gibt diese Lösung alle Reaktionen des Dioxyacetons.

Nachweis. *Phenylurethan*¹. *F.* 70° (aus Ligroin).

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*². *F.* 159—160° (aus Ligroin).

*β -Anthrachinonylurethan*³. Gelbe Krystalle, *F.* 255—256° unter Zersetzung (aus Tetralin).

α -Naphthylurethan. Große Büschel langgestreckter Tafeln, *F.* 109° (aus Ligroin)⁴.

*Allophanat*⁵. *F.* 165° (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

*p-Nitrobenzylphthalsäureester*⁶. Seideglänzende Nadeln, *F.* 61,5° (aus 71proz. Alkohol).

Bestimmung durch Bromaddition: FINK: M. 8, 561 (1887). — KLIMONT, NEUMANN, SCHWENK: Arch. 250, 575 (1912). — STRITAR: Z. anal. 43, 387 (1904). — STRITAR, ZEIDLER: M. 39, 618 (1919).

C ₃ H ₆ O	M. G. 58
C	62,1%
H	10,3%

51. Citronellol.



Gemisch von $\text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ und $[\text{CH}_3]_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ⁷ (2, 6-Dimethylocten[1 und 2]ol-8).

Schwach⁸ rosenartig riechendes Öl, *Kp.*₇₅₅ 221,5°⁹, *Kp.*₁₇ 117—118°¹⁰.

Nachweis. *Semicarbazon des Brenztraubensäureesters.* *F.* 110—112°. *M.* 299. Auch in Gegenwart von Geraniol, das beim Erhitzen mit Brenztraubensäure zersetzt wird¹¹.

*Allophanat*¹². *F.* 105—106° (aus Alkohol).

Saurer Phthalsäureester. In Ligroin bei -5° löslich (Trennung von Geraniol).

Silbersalz. Prismen, *F.* 125—126° (aus Benzol durch Methylalkohol)¹³.

Oxydation zu Citronellal: TIEMANN, SCHMIDT: B. 30, 34 (1897).

Bestimmung als Formiat. Das Öl wird mit dem doppelten Volumen Ameisensäure 1,22 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei alle anderen Terpenalkohole in Terpene übergehen oder zersetzt werden und Citronellal formyliert wird. Namentlich zum Nachweis kleiner Mengen geeignet. Verläuft halbwegs quantitativ. WALBAUM, STEPHAN: B. 33, 2306 (1900). — SATIE: Am. Perf. 1,

¹ PARISELLE: A. ch. (8) 24, 339 (1911). — FORTINSKI: Russ. 45, 575 (1913).

² REICHSTEIN: Hel. 9, 805 (1926).

³ KAWAI: Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo 13, 260 (1930).

⁴ NEUBERG, KANSKY: Bioch. 20, 445 (1909).

⁵ BÉHAL: Bull. (4) 25, 478 (1919).

⁶ REID: Am. soc. 39, 1251 (1917).

⁷ HARRIES, HIMMELMANN: B. 41, 2191 (1908). — KÖTZ, STECHE: J. pr. (2) 107, 193 (1924). — GRIGNARD, ESCOURROU: Bull. (4) 37, 545 (1925).

⁸ BARBIER, LOCQUIN: C. r. 157, 1117 (1913).

⁹ FLATAU, LABBÉ: C. r. 126, 1725 (1898).

¹⁰ TIEMANN, SCHMIDT: B. 29, 906 (1896).

¹¹ BOUVEAULT, GOURMAND: C. r. 138, 1699 (1904). — Gildemeister, Hoffmann I, 444 (1928).

¹² GRIGNARD: C. r. 187, 330 (1928). — DOEVRE: Bull. (4) 45, 362 (1929).

¹³ ERDMANN: J. pr. (2) 56, 41 (1897). — DRP. 106494 (1899). — SIMONSEN: Terpenes I,

29 (1931).

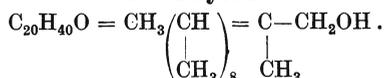
Nr 12, 12 (1907). — SIMMONS: Analyst 40, 491 (1915). — Schimmel 1912 II, 39; 1913 II, 60. — PFAU: J. pr. (2) 102, 276 (1921). — BENNET: Perf. Rec. 12, 351 (1922).

Durch Acetylierung¹ S. 3. % Citronellol = $\frac{a \cdot 7,8}{s - a \cdot 0,021}$.

Nach ZEREWITINOFF²: M. 371. % Citronellol = $0,701 \frac{V}{S}$. Lösungsmittel Toluol (Xylol).

C ₁₀ H ₂₀ O	M. G. 156
C	76,9%
H	12,8%

52. Phytol.



Farbloses Öl von schwachem Geruch. Verursacht Kratzen im Halse. *Kp.*_{0,02–0,05} 145°³.

Nachweis. Natriumsalz³. Leicht löslich in Äther und Petroläther.

*Phenylurethan*³. *F.* 25,8–28,8° (aus Hexan, dann Methylalkohol).

*α-Naphthylurethan*³. Radial angeordnete Nadeln, *F.* 23,5–29,5° (aus Methylalkohol).

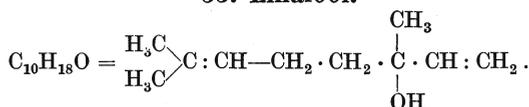
*Phthalestersäure*⁴. Sirup. Silbersalz (aus Benzol + Methylalkohol). Mikroskopisch kleine, flache Prismen, *F.* 119° (*α*-Phytol), 116° (*β*-Phytol; Prismen aus Alkohol). In Äther, Benzol und heißem Alkohol leicht, in Methylalkohol schwer löslich.

Bestimmung. Addiert in Chloroform 1 Mol Brom (bei 0°)³.

Siehe auch WILLSTÄTTER, STOLL: Chlorophyll 1913, 309.

C ₂₀ H ₄₀ O	M. G. 296
C	81,1%
H	13,5%

53. Linalool.



Maiglöckchenähnlich riechendes Öl, *Kp.* 199–200°⁵. *d*₁₅^o 0,8666. *Reinigung* über das Natriumsalz des Phthalsäureesters⁶, das durch alkoholisches Kali verseift wird und Ätherextraktion (*nicht* Destillation mit Wasserdampf!) oder durch Spaltung des Phenylurethans⁵. Gibt *kein* krystallinisches Allophanat⁷.

Nachweis. *Phenylurethan*⁸. Nadeln, *F.* 65–66° (aus verd. Alkohol). Die inaktive Form hat *F.* 63–65°⁹.

*α-Naphthylurethan*¹⁰. *F.* 53°¹¹ (aus verd. Methylalkohol).

¹ Schimmel 1894 II, 65.

² ZEREWITINOFF: Z. anal. 68, 325 (1926).

³ WILLSTÄTTER, HOCHEDER: A. 354, 245 (1907).

⁴ WILLSTÄTTER, HÜNI: A. 378, 84 (1911).

⁵ Schimmel 1911 II, 139.

⁶ TIEMANN: B. 31, 837 (1898). — CHARABOT: A. ch. (7) 21, 232 (1900).

⁷ BÉHAL: Bull. (4) 25, 452 (1919).

⁸ WALBAUM, HÜTHIG: J. pr. (2) 67, 823 (1903).

⁹ RUZICKA, FORNASIR: Hel. 2, 186 (1919).

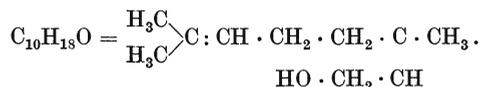
¹⁰ Schimmel 1906 II, 32.

¹¹ Gildemeister, Hoffmann I, 428 (1928).

Bestimmung gelingt halbwegs durch Ermittlung der Acetylzahl^{1,2}, wobei das Öl mit Terpentinöl, Xylol od. dgl. verdünnt werden muß. *M.* 331. — S. 3.

Nach ZEREWITINOFF³: *M.* 371. Lösungsmittel Toluol oder Xylol. % Linalool = $0,692 \frac{V}{S}$. V = Anzahl ccm Methan (0°, 760 mm), S = Gewicht der Substanz in Grammen.

54. Nerol.



Namentlich in der Verdünnung rosenähnlich riechendes Öl, *Kp.*₇₅₅ 226—227°, *Kp.*₂₅ 125°⁴.

Nachweis. *Allophanat*⁵. *F.* 101,5° (aus Alkohol). Zur Reinigung geeignet. Verseifbar durch kochende verdünnte Lauge.

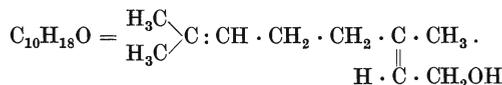
*Diphenylurethan*⁶. *F.* 52—53° (aus Methylalkohol oder Pentan). Bei 0° löslich in 13—14 T. Pentan, 120 T. Methylalkohol (Trennung von Geraniol!).

*Tetrabromid*⁶. Lange, seidengänzende Nadeln, *F.* 118—119° (aus wenig Essigester + viel Petroläther).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF³: *M.* 371. % Nerol = $0,672 \frac{V}{S}$. V = Volumen des ausgeschiedenen Methans (0°, 760 mm), S = Gewicht der Probe in Grammen. Lösungsmittel Toluol oder Xylol.

Durch Titration mit Brom: MORRELL, LEVINE: *Ind. eng. ch. An. ed.* 4, 319 (1932).

55. Geraniol.



Rosenartig riechendes Öl, *Kp.*₇₅₇ 229—230°^{7,8}, *Kp.*₁₂ 114—115°^{8,9}.

Nachweis. *Tetrabromid*⁶. *F.* 70—71°. *α-Naphthylurethan*¹⁰. *F.* 47—48°.

*Di-β-Naphthylurethan*¹⁰. *F.* 105—107°.

*Diphenylurethan*¹¹. *F.* 82° (aus Ligroin). Bei 0° in 100—110 T. Pentan, 1500—2000 T. Methylalkohol löslich.

*β-Anthrachinonylurethan*¹². Orangerote Krystalle, *F.* 173° (aus Xylol).

Phthalestersäure. *F.* 47°. Silbersalz *F.* 133°. Dient zu Bestimmungen (Titration)^{8,13}. *Tetrabromid*¹¹. *F.* 114—115°.

¹ Gildemeister, Hoffmann I, 428 (1928).

² SIMMONS: *Chemist-Druggist* 70, 496 (1907). — BOULEZ: *Bull.* (4) 1, 117 (1907). — Roure-Bertrand *fil.* (2) 6, 73 (1907); 7, 35 (1908). — Schimmel 1907 I, 121, 128; 1909 II, 32; 1910 I, 103; 1910 II, 154. — WALBAUM, MÜLLER: *Wallach-F.* 654 (1909). — JEANCARD, SATIE: *Am. Druggist* 56, 42 (1910). — FERNANDEZ, LUENGO: *A. soc. españ. fis. quim.* (2) 18, 158 (1921). — Siehe S. 3.

³ ZEREWITINOFF: *Z. anal.* 68, 321 (1926).

⁴ Gildemeister, Hoffmann I, 436 (1928).

⁵ BÉHAL: *Bull.* (4) 25, 452 (1919).

⁶ SODEN, TREFF: *B.* 39, 908 (1906).

⁷ BERTRAM, GILDEMEISTER: *J. pr.* (2) 56, 508 (1899).

⁸ Gildemeister, Hoffmann I, 430 (1928).

⁹ TIEMANN, SEMMLER: *B.* 26, 2711 (1893). — ERDMANN: *J. pr.* (2) 56, 3 (1897). — FLATTAU, LABBÉ: *C. r.* 126, 1725 (1898). — STEPHAN: *J. pr.* (2) 60, 248 (1899).

¹⁰ Schimmel 1906 II, 38. — Gildemeister, Hoffmann I, 434 (1928).

¹¹ BLUMANN, ZEITSCHSEL: *B.* 44, 2593 (1911). — PILLEY: *Soc. Ind.* 47, 52 (1928).

¹² KAWAI, TAMURA: *Sc. pap. Inst. ph. ch. res. Tokyo* 13, 1970 (1930).

¹³ FLATTAU, LABBÉ: *C. r.* 126, 1725 (1898).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF¹: *M.* 371. Lösungsmittel Toluol oder Xylol. % Geraniol = $0,692 \frac{V}{S}$. *V* = Volumen des ausgeschiedenen Methans (0°, 760 mm), *S* = Gewicht der Probe in Grammen.

Nach VERLEY, BÖLSING² durch Acetylierung in Pyridin. Resultate um 10% zu niedrig.

Isolierung und Trennung von Nerol durch die Chlorcalciumverbindung: HESSE, ZEITSCHEL: *J. pr.* (2) **66**, 499, 502 (1902). — SODEN: *B.* **36**, 265 (1903). — Verbindungen mit Magnesiumchlorid, Calcium- und Magnesiumnitrat: Schimmel 1895 I, 38.

C ₁₀ H ₁₈ O	M. G. 154
C	77,9%
H	11,7%

56. Glykol.



Dickliche Flüssigkeit von süßem Geschmack. Erstarrt bei $-15,6^\circ$ zu stern- oder fadenförmigen Krystallen³. *Kp.*₇₆₀ 197° ⁴, *Kp.*₂₅ 109° ⁵.

Unterscheidung von Glycerin⁶. Glykol gibt die Aldehydreaktionen des Glycerins (S. 43), *nicht* aber den Acroleingeruch. Sehr unreines, technisches Glykol kann allerdings eine ähnliche Geruchsreaktion liefern. Sicher gelingt die Unterscheidung durch Bestimmung der Refraktion. Liegt sie über 15, so ist die Gegenwart von Glycerin anzunehmen. Die Refraktion bei 20° (im ZEISSschen Butterrefraktometer) ist 8 für Glykol, 55—65 für Glycerin.

Nachweis. *Dibenzoat.* Rhombisch-bipyramidale Prismen⁷, *F.* $73-74^\circ$ ⁸ (aus Äther).

*Diphenylurethan*⁹. Prismen, *F.* $157,5^\circ$ (im geschlossenen Röhrchen), aus Alkohol.

*α-Naphthylurethan*¹⁰. *F.* 176° (aus Alkohol).

Di-p-Nitrophenylurethan^{11, 12}. Sehr kleine, gelbe Nadelchen, *F.* 236° (aus Alkohol oder Kohlenstofftetrachlorid).

Bestimmung nach der Methode von HEHNER, wie S. 43.

Nach ZEREWITINOFF: *B.* **40**, 2029 (1907). — *M.* 371.

Mikrochemischer Nachweis. ALBER: *Mik.* **6**, 21 (1928).

C ₂ H ₆ O ₂	M. G. 62
C	38,7%
H	9,7%

57. Pinakon.



Campherartig riechende Nadeln, *F.* $35-38^\circ$ (aus Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff), *Kp.*₇₃₉ $171-172^\circ$ ¹³.

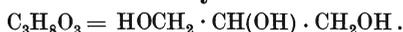
¹ ZEREWITINOFF: *Z. anal.* **68**, 321 (1926). ² VERLEY, BÖLSING: *B.* **34**, 3354 (1901).
³ LADENBURG, KRÜGEL: *B.* **33**, 638 (1900). — BOUCHARDAT: *C. r.* **100**, 453 (1885). — DE FORCRAND: *C. r.* **132**, 569 (1901) — $11,5^\circ$.
⁴ LONGUININE: *A. ch.* (7) **13**, 330 (1898). — DE FORCRAND: *C. r.* **132**, 569 (1901).
⁵ WALDEN: *Z. phys.* **70**, 574 (1910). ⁶ WOLFF: *Ch. Ztg.* **41**, 608 (1917).
⁷ BODEWIG: *J.* **1879**, 676. ⁸ GABRIEL, HEYMANN: *B.* **23**, 2498 (1890).
⁹ SNAPE: *B.* **18**, 2430 (1885). ¹⁰ FRENCH, BICKEL: *Am. soc.* **48**, 747 (1926).
¹¹ SHRINER, COX: *Am. soc.* **53**, 1604 (1931).
¹² VAN HOOOSTRATEN: *Rec.* **51**, 426 (1932). ¹³ LINNEMANN: *A. Spl.* **3**, 377 (1866).

Nachweis. *Hydrat*¹ mit 6 H₂O. Durchsichtige, quadratische Tafeln, *F.* 46,5° (aus Wasser).

*Umwandlung in Pinakolin*². Beim 4stündigen Erhitzen auf 140° (Ölbad) mit gepulvertem Borsäureanhydrid. Oxim *F.* 72—73° (aus Petroläther).

C ₆ H ₁₄ O ₂	M. G. 118
C	61,0%
H	11,8%

58. Glycerin.



Rhombische Krystalle, *F.* 20°³, *Kp.*₇₆₀ 290° (korr.)⁴, *Kp.*₂₀ 182°⁵. Sehr zerfließlich.

Siedepunkte wasserhaltigen Glycerins: GRÜN, WIRTH: *Z. ang.* **32**, 60 (1919). — Dichte wasserhaltigen Glycerins: SNODDY, BOSART: *Ind. eng. ch.* **18**, 19 (1927). — PRAGER: *Arch.* **269**, 468 (1932). — Bestimmung des Wassergehaltes: RIESENER, KESSEN: *Ch. Ztg.* **52**, 243 (1928).

Nachweis. *Acroleinbildung* durch Erhitzen mit *Kaliumbisulfat*⁶ oder *Borsäure*⁶.

Überführung in *Dioxyaceton* mit Bromwasser: DENIGÈS: *C. r.* **148**, 570 (1909). — SMITH: *J. Text. Inst.* **17**, 187 (1926). — WOLFF: *Ch. Ztg.* **41**, 608 (1917).

*Tribenzoylglycerin*⁷. Lange Nadeln, *F.* 76° (aus Ligroin).

*α-Naphthylurethan*⁸. Nadeln, *F.* 191—192° (aus Alkohol).

*Tri-p-nitrophenylurethan*⁹. Sehr kleine, gelbe Nadelchen, *F.* 216° (aus Alkohol).

Bestimmung nach ZEISEL, FANTO¹⁰: *M.* **300**, 495. Man benutzt Jodwasserstoffsäure 1,8—1,9. Mono- und Diglyceride machen die Methode unverlässlich. Auch glykolreiche Gärungsglycerine liefern schlechte Resultate¹¹. Polyglycerine können durch Zusatz organischer Säuren aufgespalten werden¹².

Bichromatmethode¹³. Nach Entfernung oxydierbarer Beimengungen (mit basischem Bleicarbonat, Silbercarbonat, öfters einfach Entfärbungskohle)¹⁴, 25 ccm Lösung mit 25 ccm Bichromatlösung (74,564 g Kaliumbichromat und 150 ccm Schwefelsäure 1,84 im Liter) und 50 ccm Schwefelsäure 1,230 2 Stunden *im* siedenden Wasserbade erhitzen, auf 500 ccm verdünnen, 50 ccm mit ⁿ/₁₀-Thiosulfat und Jodkalium zurücktitrieren.

1 ccm Bichromat = 0,01 g Glycerin.

¹ FITTIG: *A.* **110**, 27 (1859); **114**, 55 (1860). — WAGNER: *J. pr.* (2) **44**, 311 (1891). — COURTIER: *A. ch.* (6) **26**, 479 (1892).

² LINDNER: *M.* **32**, 413 (1911). ³ NITSCHKE: *J.* **1873**, 323. — LANG: *J.* **1874**, 338.

⁴ MENDELEJEV: *A.* **114**, 167 (1860). ⁵ KAILAN: *Z. anal.* **51**, 81 (1907).

⁶ KOHN: *Z. anal.* **30**, 619 (1891). — GRÜNHUT: *Z. anal.* **38**, 41 (1899). — WOHL, NEUBERG: *B.* **32**, 1353 (1899). — HEIDUSCHKA, ENGLERT: *Z. anal.* **60**, 161 (1921). — BEHRENS, HERZOG, GRIEBEL, WEISS: *S.* **44** (Mikrochemischer Nachweis).

⁷ DIETZ: *Z. physiol.* **11**, 479 (1887). — TÖRRING: *Z. anal.* **28**, 363 (1889). — PILOTY: *B.* **30**, 3167 (1897). — ZETSCHKE: *Ph. Z. H.* **48**, 797 (1907). — SMITH: *J. Text. Inst.* **17**, 187 (1926).

⁸ FRENCH, BICKEL: *Am. soc.* **48**, 749 (1926).

⁹ VAN HOOGSTRAATEN: *Rec.* **51**, 426 (1932).

¹⁰ FANTO: *Z. ang.* **17**, 420 (1904); **18**, 1656 (1905). — WILLSTÄTTER, MADINAVEITIA: *B.* **45**, 2825 (1912). — VERBECK: *Seif. Ztg.* **46**, 732 (1919). — CHAPMAN: *Analyst* **51**, 382 (1926).

¹¹ ROJAHN: *B.* **52**, 1454 (1919). — GRÜN: *An. d. Fette I*, 525 (1925).

¹² MARCHI: *Staz. sper. agr. ital.* **56**, 231 (1924).

¹³ HEHNER: *Soc. Ind.* **8**, 16 (1889). — BRAUN: *Ch. Ztg.* **29**, 763 (1905). — STEINFELS: *Seif. Ztg.* **41**, 751 (1921); **42**, 345 (1922); **44**, 13 (1924). — HOYT, PEMBERTON: *Ind. eng. ch.* **14**, 54 (1922). — FACHINI: *Ch. Trade J.* **73**, 127 (1923). — BENNET: *Soc.* **125**, 1971 (1924). — GRÜN: *An. d. Fette I*, 526 (1925). — KELLNER: *Ch. Umsch.* **34**, 330 (1927).

¹⁴ GOLDSCHMIDT: *Öl- u. Fettind.* **53**, 36 (1923).

Acetinverfahren¹. Zu 1,25—1,5 g Rohglycerin 7,5 ccm Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreies Natriumacetat geben, am eingeschliffenen Rückflußkühler 1 Stunde kochen. Die Salze dürfen nicht an der Kolbenwand eintrocknen. Etwas abkühlen, 50 ccm Wasser von 80° zufließen lassen, abkühlen, filtrieren, mit kaltem, ausgekochtem Wasser gut nachwaschen, 2 ccm Phenolphthaleinlösung und so viel kohlenstofffreie n-Lauge zugeben, bis schwach rötlichgelbe Färbung auftritt (Vorsicht!). Gemessenen Überschuß n-Lauge zugeben, 1/4 Stunde am Rückflußkühler kochen. Schnell abkühlen und zur rötlichgelben Farbe zurücktitrieren. Blinde Probe! Das Glycerin muß mindestens 50proz. sein. Resultat fast immer etwas zu niedrig², hat aber den Vorzug, daß die Polyglycerine nicht mitbestimmt werden, wie beim Bichromatverfahren.

Über Fehlerquellen und Korrekturen: GRÜN: An. d. Fette I, 530 (1925). 1 ccm n-Lauge = 0,03069 g Glycerin.

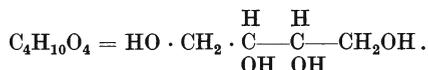
Colorimetrische Bestimmung: DINGEMANS: Ch. Week. 29, 40, 697 (1932).

Mikrochemischer Nachweis. BEHRENS: Ch. Ztg. 27, 1105 (1903). — HERZOG: Unt. d. Seide, S. 117. Berlin 1924. — EMICH: Mikrochemie 1926, 214. — GRIEBEL, WEISS: Z. Nahr. 56, 158 (1928). — ALBER: Mik. 7, 21 (1929).

Mikrobestimmung nach ZEISEL, FANTO. FLASCHENTRÄGER: Pregl-F. 89 (1929). — GUILLEMET: Bull. (4) 51, 1547 (1933).

C ₃ H ₈ O ₃	M. G. 92
C	39,1%
H	8,7%

59. Erythrit.



Tetragonale Prismen³ von süßem Geschmack, *F.* 121,5°⁴, *Kp.*₂₀₀ 294—296°⁵.

Nachweis. Farbenreaktionen: DENIGÈS: A. ch. (8) 18, 168 (1909).

Dibenzalerythrit⁶. Feine Nadelchen, *F.* 201—202° (aus Alkohol).

Diformalerythrit⁷. Nadeln, *F.* 97—98° (aus Wasser).

Diäcetonerythrit⁸. Prismen, *F.* 56°, *Kp.*₂₉ 105—106° (aus wenig 50proz. Alkohol). Schmeckt bitter. Sehr flüchtig mit Wasserdampf.

Tetranitrat⁹. Große Blätter, *F.* 61° (aus Alkohol).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2030 (1907). — *M.* 371.

C ₄ H ₁₀ O ₄	M. G. 122
C	39,3%
H	8,2%

¹ BENEDIKT, CANTOR: M. 9, 521 (1888). — HEHNER: Soc. Ind. 8, 4 (1889) — Ch. Ztg. 13, 213 (1889). — GRÜNEWALD: Z. ang. 24, 866 (1911). — FACHINI: Ch. Trade J. 73, 127 (1923). — SCHLENKER: Seif. Ztg. 50, 539 (1923). — SACHS, RIEMER: Öl- u. Fettind. 46, 739 (1926). — SMITH: J. Text. Ind. 17, 187 (1926). — STEL, SCHÄFER: Seif. Ztg. 53, 672, 691 (1926). — BERTH: Ch. Umsch. 34, 129 (1927) — Ch. Ztg. 52, 597, 737 (1928); 53, 100 (1929). — FUCHS: Ch. Ztg. 52, 737 (1928); 53, 100 (1929). — FREY: Mitt. Öst. Heilm. 1929, Nr 9. — RIEMER: Ch. Ztg. 53, 100 (1929).

² TORTELLI, CECCHERELLI: Ch. Ztg. 37, 1573 (1913). — NORMANN, HUGEL: Ch. Umsch. 23, 45 (1915).

³ MILLER: A. 68, 79 (1847). — BOGOJAWLENSKI: Z. phys. 27, 596 (1898). — MÜLLER: Z. phys. 86, 215 (1914).

⁴ GRINAKOWSKI: Russ. 45, 1226 (1913).

⁵ LIEBERMANN: B. 17, 873 (1884).

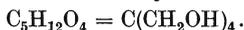
⁶ E. FISCHER: B. 27, 1535 (1894).

⁷ SCHULZ, TOLLENS: A. 289, 27 (1896).

⁸ SPEIER: B. 28, 2531 (1895).

⁹ STENHOUSE: A. 70, 226 (1848). — VIGNON, GERIN: C. r. 133, 541 (1901).

60. Pentaerythrit.



Ditetragonale Krystalle, *F.* gegen 253° (aus Wasser)¹.

Nachweis. *Tetranitrat*². Farblose Prismen, *F.* 140° (aus Aceton)³. Reduziert nicht FEHLINGSche Lösung (Unterschied von Erythrit).

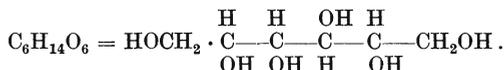
*Dibenzalpentaerythrit*⁴. *F.* 160° (aus Chloroform).

*Diformalpentaerythrit*⁵. Feine, tafelförmige Krystalle, *F.* 50° (aus Wasser).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2030 (1907). — *M.* 371.

$C_5H_{12}O_4$	M. G. 136
C	44,1%
H	8,8%

61. Sorbit.



Feine, glänzende Nadeln mit $\frac{1}{2}$ oder $1\frac{1}{2}$ H₂O, *F.* 110—111° (wasserfrei)⁶ aus Alkohol⁷. Die schwache Linksdrehung wird durch Borax umgekehrt⁸.

Nachweis. *Dibenzalsorbit*⁹. *F.* 162°. Reinigung durch Extraktion mit Chloroform.

*Hexaacetylsorbit*⁷. Prismen, *F.* 99° (aus Alkohol).

*Triacetonsorbit*¹⁰. Strahlig krystalline Masse, *F.* 45°, *Kp.*₂₅ 170—175° (aus Ligroin).

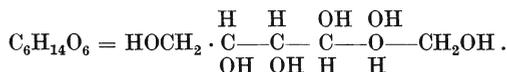
*Triformalsorbit*¹¹. Feine Nadeln, *F.* 206° (aus Alkohol).

Bestimmung als Dibenzalsorbit: BLEYER, DIMAIR, LIX: Z. Leb. 62, 292 (1931).

Mikrochemischer Nachweis⁷. *Hexaacetylsorbit*. Prismen mit beiderseits schiefer Spitze. Siehe ferner BOLLAND: M. 31, 408 (1910). — TUNMANN: Ap.Ztg. 27, 971 (1912).

$C_6H_{14}O_6$	M. G. 182
C	39,6%
H	7,7%

62. Mannit.



Dicke, rhombische Prismen (aus Wasser), seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol), *F.* 166°¹². Racemische Form *F.* 168°¹³ (aus Wasser durch Alkohol). Schwach süß¹⁴. Borax¹⁵ oder Arsenit¹⁶ bewirken starke Rechtsdrehung.

¹ MARTIN: A. 265, 320 (1891).

² VIGNON, GERIN: C. r. 133, 590 (1901).

³ Berl, Lunge, 8. Aufl., III, 1228 (1932).

⁴ APEL, TOLLENS: A. 289, 35 (1895).

⁵ SCHULZ, TOLLENS: A. 289, 28 (1895).

⁶ E. FISCHER: B. 23, 3686 (1890). — LIPPMANN: B. 25, 3218 (1892).

⁷ TUTIN: Bioch. J. 19, 416 (1925). — ZÄCH: Mitt. Leb. Hyg. 20, 14 (1929). — FIESSEL-MANN: Mitt. Leb. Hyg. 20, 45 (1929). — KLOSTERMANN, FACHMANN: Z. Leb. 61, 100 (1931).

⁸ E. FISCHER, STAHEL: B. 24, 2144 (1896).

⁹ MEUNIER: C. r. 110, 579 (1890).

¹⁰ SPEIER: B. 28, 2533 (1895).

¹¹ SCHULZ, TOLLENS: A. 289, 24 (1895).

¹² FAVRE: A. ch. (3) 11, 76 (1844). — COHEN, INOUBE, EUWEN: Z. phys. 75, 294 (1911). — BRAHAM: Am. soc. 41, 1709 (1919).

¹³ LESPIEAU, WIEMANN: C. r. 194, 1946 (1922).

¹⁴ BERTHELOT: A. ch. (3) 47, 302 (1856).

¹⁵ VIGNON: A. ch. (5) 2, 441 (1874). — E. FISCHER: B. 23, 385 (1890).

¹⁶ BADREAU: J. pharm. chim. (7) 24, 12 (1921).

Nachweis. *Tribenzalmanit*¹. Seideglänzende, mikroskopisch kleine Nadeln, *F.* 224° (aus Alkohol). Racemische Form *F.* 192°².

*Hexaacetylmannit*³. *F.* 120° (aus Wasser), 123° (aus Alkohol)⁴.

*Hexa[*p*-brombenzoyl]mannit*⁵. *F.* 96° (aus Chloroform und Aceton).

*Triformalmanit*⁶. Nadeln, *F.* 227° (aus 50proz. Alkohol). Sublimierbar. Stark linksdrehend.

Bestimmung mit Benzaldehyd⁷. 1 T. mit 10—14 T. Benzaldehyd bis zur Lösung erwärmen, im Salzsäurestrom abkühlen, mit Bicarbonat neutralisieren, Benzaldehyd mit Wasserdampf abtreiben.

Nach SMIT⁸. Nach Entfernung von Ammoniakverbindungen und Zuckern mit Kupfersulfat (125 g im Liter) versetzen, mit 16proz. Natronlauge fällen, im Filtrat das Kupfer mit 30proz. Jodkalium, 25proz. Schwefelsäure und ⁿ/₁₀-Thio-sulfat titrieren.

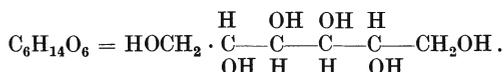
Mit *Permanganat*⁹. (Allgemeine Vorschrift für Zucker: 2 C₆H₁₄O₆ + 13 O₂ = 12 CO₂ + 14 H₂O).

20 ccm ca. 1proz. wässrige Lösung mit ⁿ/₅-Permanganat und 10proz. Kalilauge 10 Minuten kochen. Auf 70° abkühlen, mit 20proz. Schwefelsäure ansäuern, mit ⁿ/₅-Oxalsäure versetzen, Überschuß mit ⁿ/₅-Permanganat zurücktitrieren.

Nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2030 (1907). — *M.* 371.

Mikrochemischer Nachweis³. *Hexacetylmannit*. Tafeln oder rhombische Prismen mit meist dreieckigen Zeichnungen, die von der Basis in der Richtung der Diagonale verlaufen. — Siehe ferner ALBER: Mik. 6, 29 (1928).

63. Dulcit.



Monokline Prismen, *F.* 188,5° (korr.)¹⁰. Aus Wasser. *Kp.*_{3—3,5} 290—295°¹¹. Schmeckt sehr schwach süß¹². Sehr schwer löslich in Alkohol¹³.

Nachweis. *Dibenzaldulcit*¹⁴. Feine Nadeln, *F.* 215—220° (aus Alkohol).

*Diacetondulcit*¹⁵. *F.* 98° (aus Benzol). Flüchtig mit Wasserdampf.

*Diformaldulcit*¹⁶. *F.* 244—245° (aus Wasser). Diacetat feine Nadeln, *F.* 258 bis 260° (aus Alkohol mit etwas Chloroform). Dibenzoat feine Nadeln, *F.* 228 bis 231° (aus Alkohol).

*Hexa[*p*-nitrobenzoyl]dulcit*¹⁷. Gelblichweiße, spitze Nadeln, *F.* 168° (u. Zers.) aus Chloroform.

*Hexa[*p*-chlorbenzoyl]dulcit*⁵. Kleine Tafeln, *F.* 238° (aus Chloroform).

*Hexaphenylurethan*¹⁸. Mikr. Nadeln, *F.* 315°. Ganz unlöslich.

¹ MEUNIER: A. ch. (6) 22, 412 (1891). — E. FISCHER, FAY: B. 28, 1979 (1895). — LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN: Rec. 18, 303 (1899). — PETTE: B. 64, 1567 (1931).

² LESPIEAU, WIEMANN: C. r. 194, 1946 (1922).

³ JAHR: Z. Leb. Hyg. 59, 285 (1930).

⁴ TUTIN: Bioch. J. 19, 416 (1925).

⁵ ODÉN: Ark. Kem. 7, Nr 15 (1918).

⁶ SCHULZ, TOLLENS: A. 289, 22 (1895).

⁷ SCHENK: Diss. Amsterdam 1900. — SMIT: Z. anal. 53, 473 (1914).

⁸ SMIT: Z. anal. 53, 473 (1914).

⁹ GREIFENHAGEN, KÖNIG, SCHOLL: Bioch. 35, 176 (1911).

¹⁰ BOUCHARDAT: Bull. (2) 15, 21 (1870).

¹¹ KRAFFT, DYES: B. 28, 2587 (1895).

¹² LAURENT: A. 76, 358 (1850). — HECHT: A. 165, 148 (1873).

¹³ EICHLER: J. 1856, 665. — TOLLENS: A. 299, 319 (1898).

¹⁴ E. FISCHER: B. 27, 1534 (1894).

¹⁵ SPEIER: B. 28, 2533 (1895).

¹⁶ V. Meyer, Jacobson I, 2, 188 (1913).

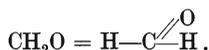
¹⁷ ODÉN: Ark. Kem. 7, Nr 16 (1918).

¹⁸ MAQUENNE, GOODWIN: C. r. 138, 633 (1904).

Bestimmung mit *Permanganat* wie Mannit oder nach ZEREWITINOFF.

C ₆ H ₁₄ O ₆ M. G. 182	
C	39,6%
H	7,7%

64. Formaldehyd.



Eigenartig und zugleich stechend riechendes Gas, bei -21° leicht bewegliche Flüssigkeit¹, die sich schon bei -20° rasch polymerisiert.

Paraformaldehyd (CH₂O)_n + xH₂O². Amorph, *F.* 150—160°. Wird durch Verdampfen depolymerisiert. Die wässrige Lösung verhält sich wie Formaldehyd, wird aber durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

α-Polyoxymethylen (CH₂O)_n². Undeutlich krystalline Masse. Sublimierbar³. *F.* 163—168° (im geschlossenen Röhrchen). Wird bei 184° depolymerisiert.

Alle sonst beschriebenen Polymeren sind nur Methylalkohol oder Schwefelsäure enthaltende Derivate obiger Substanzen. STAUDINGER, LÜTTIG: *Hel.* 8, 41, 65 (1925). — STAUDINGER: *Hel.* 8, 67 (1925) — *B.* 59, 3022 (1926) — *Naturw.* 15, 379 (1927).

Spez. Gewicht wässriger Formaldehydlösungen: AUERBACH: *Arb.Ges.A.* 22, 578 (1905). — HEIDUSCHKA: *Arch.* 254, 482 (1916).

Nachweis. Mit *fuchsinschwefliger Säure*⁴. Durch 1proz. Lösung von Para-fuchsin oder Fuchsin langsam Schwefeldioxyd leiten, bis 0,1 ccm in 10 ccm Wasser nach mehreren Minuten keine Rosafärbung mehr gibt.

10 ccm der Probe mit 0,1 ccm konz. Salzsäure und 0,2 ccm Reagens, bei größ-ten Verdünnungen (1 : 10⁶) einen Tag stehenlassen. Versetzt man mit wässriger Pikrinsäure und schüttelt mit Äther aus, so geht freies Fuchsin vollständig in den Äther, der Aldehydfarbstoff dagegen nicht. In (salz- oder schwefel-)saurer Lösung spezifisch⁵. Formaldehyd ist in farblosen Lösungen bis 1 : 500000 nachweisbar. Angeblich zeigen übrigen auch Acrolein und Glyoxylsäure die Reaktion⁶.

Mit *Guajacolcarbonat*⁷ oder *-sulfat*⁸ in 90proz. Alkohol und 1 Tropfen Eisenchlorid (10% Fe) beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure himbeerroter Ring. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 300000.

Tryptophanreaktion^{7,9}. 5 ccm der Probe werden mit 2 ccm frischer Milch oder ein wenig Witte-Pepton und 7 ccm 25proz. Salzsäure, die in 100 ccm 0,2 ccm

¹ KEKULÉ: *B.* 25, 2435 (1892).

² AUERBACH, BARSCHALL: *Arb.Ges.A.* 27, 183 (1908).

³ BUTLEROW: *A.* 211, 247 (1882).

⁴ M. 488. — WILLSTÄTTER, STOLL: *Ass. d. Kohlensäure* 1918, 388.

⁵ DENIGÈS: *J. pharm. chim.* (4) 6, 193 (1896). — GROSSE-BOHLE: *Z. Nahr.* 14, 88 (1907). — FINCKE: *Bioch.* 52, 219 (1913). — MAYER: *J. Am. pharm. ass.* 12, 698 (1923). — OLSZEWSKI, ROZNIKI: *Farm.* 3, 77 (1925). — GHIGLIOTTO: *Bull. soc. pharm. Bordeaux* 64, 36 (1926).

⁶ Rosenthaler 128 (1923). ⁷ MAUE: *Z. Nahr.* 35, 179 (1918).

⁸ LEFFMANN, PINES: *Bull. Wagner Free Inst. Sc. Philadelphia* 4, 39 (1929).

⁹ HEHNER: *Analyst* 21, 94 (1896). — LEONARD: *Analyst* 21, 157 (1896). — SHREWSBURY: *Analyst* 32, 5 (1907). — LOW: *Am. soc.* 29, 786 (1907). — FILLINGER: *Z. Nahr.* 16, 226 (1908). — HEIMROD, LEVENE: *Bioch.* 25, 18 (1910). — RACHEL: *Ph. Z. H.* 54, 759 (1913). — ROSENTHALER: *Arch.* 251, 587 (1914). — SALKOWSKI: *Bioch.* 68, 337 (1915) — *Z. physiol.* 93, 432 (1915); 109, 52 (1920). — WASER: *Z. physiol.* 99, 81 (1917). — HASSE: *Ph. Z. H.* 61, 177 (1920). — HERZBERG: *Bioch.* 119, 13 (1921). — ROSSI: *Boll. ch. farm.* 59, 265 (1920), hat die Reaktion nochmals „entdeckt“. — Zur Theorie der Reaktion: KOMM: *Z. physiol.* 156, 161 (1926).

1proz. Eisenchlorid enthält, $\frac{1}{2}$ Minute zum Sieden erhitzt. Violettfärbung, die später bläulich wird.

0,02 g *Apomorphinchlorhydrat*¹ in 10 ccm konz. Schwefelsäure der Probe unterschichtet: violetter Ring. Noch 0,001% Formaldehyd nachweisbar.

Reaktion von RIMINI, SHRYVER². Zu 10 ccm Probe 2 ccm 1proz. Phenylhydrazinchlorhydrat, 1 ccm 5proz. Ferricyankalium und 5 ccm konz. Salzsäure. Prachtvolle, fuchsinähnliche Färbung. Empfindlichkeitsgrenze 1:1000000. Bei Gegenwart störender Farbstoffe oder besonders geringer Formaldehydmenge mit Wasser verdünnen, mit Äther digerieren, den Äther mit starker Salzsäure ausschütteln. Glyoxylsäure zeigt ebenfalls die Reaktion, Oxymethylfurol gibt eine rötliche Färbung, die in größerer Verdünnung nicht bemerkbar ist.

p-Nitrophenylhydrazon³. Rötlichgelbe Nadeln, *F.* 181°. Mit Lauge rotviolett. Bei Zimmertemperatur arbeiten und größeren Überschuß an Formaldehyd vermeiden.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon⁴. Gelbe, längliche, monokline Prismen, *F.* 155° (aus Alkohol), 167° (aus Ligroin)⁵.

2, 4-Dinitro-*m*-tolylhydrazon⁶. Feine, gelbe Nadeln, *F.* 132° (aus Alkohol). *p*-Hydrazinodiphenylverbindung⁷. Hellgelber, voluminöser, krystalliner Niederschlag: Bis zu 1:5000. Zur quantitativen Bestimmung brauchbar.

Diphenylmethandimethylidhydrazon⁸. Schöne, weiße Blättchen, *F.* 137° (aus etwas verdünntem Alkohol).

Formaldimethon^{9, 10}. Noch mit 0,00005proz. wässrigem Formaldehyd und alkoholischer Dimethonlösung. Nadeln, *F.* 189° (korr.), 191,4°¹¹ (aus Alkohol). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht C₁₇H₂₂O₃, schiefwinklige Blättchen, *F.* 171° (aus Alkohol). Sublimiert bei 116° in Prismen und Kurzstäbchen.

Unterscheidung von Formaldehyd und Urotropin¹². Die neutrale oder saure Lösung läßt Formaldimethon *sofort* ausfallen. Filtriert man nach $\frac{1}{4}$ Stunde und kocht, so reagiert auch das Urotropin.

Siehe auch ROSENTHALER: Ph. Z. H. **73**, 737 (1932).

Bestimmung mit Dimethon¹³. Man versetzt die kalte, wässrige, neutrale und verdünnte Formaldehydlösung (maximale Menge = 0,3 g CH₂O) mit überschüssiger 5—10proz. Dimethonlösung und läßt bei Raumtemperatur (ca. 20°) unter öfterem Rühren 6 Stunden lang stehen; oder man kocht sofort 10 Minuten und läßt 30 Minuten stehen. Dann filtriert man den krystallinischen Niederschlag auf einen Goochtiigel, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei 110—115°. Gewicht des Niederschlags $\times 0,10274$ = Gewicht des Formaldehyds. Mittlerer Fehler + 0,07%. — Für geringe Konzentrationen (bis 2%) hängt die Reaktionsdauer nicht von der Formaldehydkonzentration, sondern von der Temperatur ab. Die Kochdauer darf aber 15 Minuten nicht überschreiten, weil Methylendimethon durch siedendes Wasser langsam zersetzt wird. Nach dem Kochen muß man unbedingt auf Raumtemperatur abkühlen lassen, weil eine kleine Menge der Ver-

¹ OLSZEWSKI, ROCZNIKI: Farm. **3**, 77 (1925).

² RIMINI: Bull. (3) **20**, 896 (1898). — SHRYVER: Proc. Roy. Soc. **82**, 226 (1910). — JEAN: Ap.Ztg. **1912**, 159. — SALKOWSKI: Bioch. **68**, 337 (1915). — CURTIUS, FRANZEN: Ak. Heidelberg **1912**, 7. — WILLSTÄTTER, STOLL: Ass. d. Kohlensäure **1918**, 390. — LYONS: J. Am. pharm. ass. **13**, 7 (1924).

³ ZERNER: M. **34**, 957 (1913).

⁴ ALLEN: Am. soc. **52**, 2955 (1930).

⁵ BRYANT: Am. soc. **54**, 3763 (1932).

⁶ BRADY, BOWMAN: Soc. **119**, 899 (1921).

⁷ NEUBERG: B. **32**, 1961 (1899).

⁸ BRAUN: B. **41**, 2175 (1908).

⁹ VORLÄNDER: Z. anal. **77**, 241 (1929). — KLEIN, LINSER: Pregl-F. 216 (1929).

¹⁰ Capillaranalytischer Nachweis mit Dimethon: KOFLER, HIBCK: Mik. **8**, 118 (1930).

¹¹ KAO, YEN: Sc. rep. Tsing Hua Un. A **1**, 185 (1932).

¹² JONESCU: Bull. (4) **43**, 677 (1928).

¹³ JONESCU, BODEA: Bull. (4) **47**, 1408 (1930). — Siehe auch S. 51.

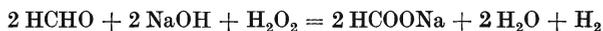
bindung in der Hitze in die Komponenten zurückgespalten wird. In essigsaurer Lösung fallen die Resultate um so geringer aus, je höher die Säurekonzentration ist. In 0,01—0,05proz. Essigsäure, bei großem Überschuß an Reagens und doppelter Reaktionsdauer ist die Fällung annähernd quantitativ. Mineralsäure wird mit Soda neutralisiert, ein Überschuß letzterer mit Essigsäure entfernt.

Cyankaliummethode¹. Die Probe mit 10 ccm $n/_{10}$ -Silbernitratlösung und 2 Tropfen 50proz. Salpetersäure versetzen, 10 ccm Cyankaliumlösung (3,1 g in 500 ccm Wasser) zugeben, auf 50 ccm auffüllen. Umschütteln, durch ein trocknes Filter gießen, 25 ccm nach VOLHARD mit Rhodanammonium titrieren.

LIPPICH² säuert mit Weinsäure an, destilliert die Blausäure ab und titriert nach LIEBIG. — Die Cyankaliummethode findet Anwendung, wo die anderen Methoden wegen Anwesenheit von Acetaldehyd, Aceton, Benzaldehyd, Aminosäuren, Oxysäuren usw. nicht zu gebrauchen sind^{1, 2, 3}.

Zur Bestimmung von *Trioxymethylen*: ALESSANDRINI: Atti II. Congr. Naz. Chim. pur. appl. Palermo 1926, 1356.

Nach BLANK, FINKENBEINER⁴. (Wasserstoffsperoxydmethode.) Der Methode liegt die Reaktionsgleichung



zugrunde.

Zur Oxydation verwendet man ungefähr 0,8—1 g 30—40proz. Formalin⁵. Wird die Einwaage durch Pipettieren ausgeführt, so muß die Lösung derart sein, daß mindestens 25 ccm abgemessen werden können. Die Formalinlösung gibt man zu 25 ccm n-Natronlauge, die mit einigen Kubikzentimetern Wasserstoffsperoxydlösung versetzt sind. Sofort danach mischt man unter mehrmaligem Schütteln noch so viel Superoxyd zu, daß insgesamt 50 ccm der 3proz. Lösung verwendet sind (bei stark verdünnten Formollösungen ist der Gebrauch einer 9proz. H_2O_2 -Lösung anzuraten). Nach einstündigem Stehen titriert man mit Säure zurück (Indicator Lackmus). Die Acidität der in Betracht kommenden Lösungen ist festzustellen und in Anrechnung zu bringen.

Gasometrische Bestimmung des Wasserstoffs: FRANKFORTER, WEST: Am. soc. 27, 714 (1905). — Bei Anwesenheit anderer Aldehyde ungenau. HEIMROD, LEVENE: Bioch. 29, 44 (1910).

Natriumsulfitmethode⁶. 25 ccm der Lösung, die rund 3 g Formol enthalten soll, schüttelt man mit 75 ccm Natriumsulfitlösung (320 g im Liter) und titriert

¹ ROMJN: Z. anal. 36, 21 (1897). ² LIPPICH: Z. anal. 76, 242, 255 (1929).

³ KÜHL: Collegium 1922, 133. — BLAIR, WHEELER: Analyst 48, 110 (1923).

⁴ DELÉPINE: Bull. (3) 17, 939 (1897). — BLANK, FINKENBEINER: B. 31, 2979 (1898). — HARDEN: Proc. 15, 158 (1899). — WOLFF: Z. Nahr. 3, 87 (1900). — KLÖSS: M. 24, 788 (1903). — WÄLLNITZ: D. Gerber Ztg. 46, 37 (1903). — FRESENIUS: Z. anal. 44, 13 (1905). — HAYWOOD, SMITH: Am. soc. 27, 1183 (1905). — MARRE: Rev. Gén. Ch. pure appl. 8, 64 (1905). — WILLIAMS: Am. soc. 27, 596 (1905). — RÜST: Z. ang. 19, 138 (1906). — SCHOORL: Ph. Week. 43, 1155 (1906). — DOBY: Z. ang. 20, 353 (1907). — ROBIN: J. pharm. chim. (6) 26, 400 (1907). — AUERBACH, PLÜDDMANN: Arb. Ges. A. 27, 183 (1908). — ROBIN: Ann. Chim. anal. appl. 13, 53 (1908). — MACH, HERRMANN: Z. anal. 62, 105 (1923). — BODNAR, GERVAY: Z. anal. 80, 127 (1930).

⁵ Das Verfahren ist auch für verdünnte Lösungen und für Paraformaldehyd anwendbar: BORGSTROM, HORSCH: Am. soc. 45, 1493, 1500 (1923). Auch bei Gegenwart von Alkoholen, Ameisensäure und Methylalkohol, nicht aber von Aceton. Auch sonst können Begleitstoffe (wie in den Gerbereilösungen) die Methode unbrauchbar machen: KÜHL: Collegium 1922, 133. — MEYER: Pharm. Ztg. 74, 771 (1929).

⁶ SEYEWETZ: Bull. (3) 27, 1212 (1902). — LEMME: Ch. Ztg. 27, 896 (1903). — KRIPPENBERGER: Z. anal. 42, 686 (1903). — AUERBACH: Arb. Ges. A. 22, 584 (1905). — DOBY: Z. ang. 20, 353 (1907). — LOCKMANN, CRONER: Z. anal. 54, 11 (1915). — MACH, HERRMANN: Z. anal. 62, 128 (1923). — BORGSTROM, HORSCH: Am. soc. 45, 1493 (1923).

nach 10 Minuten mit n-Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Als Korrektur werden 0,2 ccm von der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Säure abgezogen. Die Korrektur entfällt, wenn man als Indicator Rosolsäure oder noch besser Jodeosin anwendet¹. 1 ccm n-Säure = 30 mg Formaldehyd.

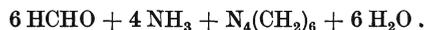
Methode von ROMJN². 5 ccm ca. 5proz. Formalinlösung werden mit 40 ccm Normallauge versetzt (Stöpselflasche) und sofort unter Umschwenken 40 ccm $\frac{n}{5}$ -Jodlösung einfließen gelassen. Nach 10 Minuten Stehen säuert man mit 45 ccm n-Schwefelsäure an und titriert sofort mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat und Stärke zurück.

Methyl- und Äthylalkohol stören nicht, dagegen natürlich Aceton und Acetaldehyd, auch in sehr kleinen Mengen. Auch Ameisensäure und reines Methylal dürfen anwesend sein³.

Wichtig ist eine blinde Probe⁴.

Polymerisierten Aldehyd⁵ löst man (ca. 0,15 g) in 30 ccm 3n-Natronlauge unter Umschütteln (ca. 2 Minuten), gibt sofort 70 ccm $\frac{n}{2}$ -Jodlösung zu und läßt 30 Minuten einwirken.

Hexamethylentetraminmethode⁶. 3 g Formalin werden in einem Rosetiegel genau gewogen, der Tiegel in eine mit 40 ccm n-Natronlauge beschickte Stöpselflasche gebracht, durch Kippen gemengt und sofort etwa 3 g reiner Salmiak zugesetzt. Man verschließt und läßt 4 Stunden stehen.



Der Verbrauch von 1 ccm n-Lauge zeigt bei Rosolsäure (bester Indicator) 45 mg, bei Methylorange 60 mg Formaldehyd an.

KOLLO, LASCAR⁷ führen das Hexamethylentetramin in unlösliches Pikrat über und titrieren die überschüssige Pikrinsäure.

Bestimmung und Trennung von Formaldehyd und Acetaldehyd mit Dimethon⁸. Man fällt und schüttelt dann Lösung und Niederschlag nach Zusatz von $\frac{1}{15}$ des Volumens an kalter 50proz. Schwefelsäure 16—18 Stunden auf der Maschine. Dann wird filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und mit kalter Sodaauslösung 1,095 verriebe oder geschüttelt. Formaldimethon geht in Lösung und kann mit verdünnter Säure wieder gefällt werden. In Soda unlöslich verbleibt das Anhydrid des Äthylidendimethons. Beide werden gewaschen, getrocknet und gewogen.

Für je 100 ccm wässriger Lösung oder je 100 ccm Waschwasser ist ein Verlust von 1 mg Formaldimethon und 8 g Äthylidendimethon in Anrechnung zu bringen.

Argentometrische Bestimmung (auch Mikrobestimmung) nach PONNDORF S. 6.

Mikrochemischer Nachweis. Als *Hexamethylentetramin*⁹ S. 51. *Quecksilberchlorid*. 3- und mehrstrahlige Sterne [Zusatz von etwas Alkohol (!)]. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 500 000¹⁰. *Perchlorat*¹¹ in Glycerin. Quadratische Krystalle, die

¹ KÖRS: M. **24**, 789 (1903).

² ROMJN: Z. anal. **36**, 18 (1897). — AUERBACH: Arb.Ges.A. **22**, 584 (1905). — WILLIAMS: Am. soc. **27**, 596 (1905). — MACH, HERRMANN: Z. anal. **62**, 105 (1923). — BLAIR, WHEELER: Analyst **48**, 110 (1923). — BODNAR, GERVAY: Z. anal. **80**, 127 (1930). — SIGNER: Hel. **13**, 43 (1930). — Mit *Kaliumbromat*: SPITZER: Ch. Ztg. **57**, 224 (1933).

³ BORGSTROM: Am. soc. **45**, 2150 (1923).

⁴ MEYER: Pharm. Ztg. **74**, 771 (1929).

⁵ ALESSANDRINI: Atti II, Congr. Naz. Ch. pura appl. Palermo **1926**, 1356.

⁶ LEGLER: B. **16**, 1333 (1883). — ROMJN: Z. anal. **36**, 18 (1897). — SMITH: Am. J. Pharm. **1898**, 86. — SCHIFF: Ch. Ztg. **27**, 14 (1903). — HERRMANN: Ch. Ztg. **35**, 25 (1911). — MACH, HERRMANN: Z. anal. **62**, 105 (1923). — ESCHWEILER: B. **22**, 1929 (1889).

⁷ KOLLO, LASCAR: Bul. Soc. Chim. România **3**, 3 (1921).

⁸ VORLÄNDER: Z. anal. **77**, 321 (1929).

⁹ ROMJN: Z. anal. **36**, 44 (1897). — ZIJP: Ph. Week. **55**, 45 (1918). — Noch 0,3 γ nachweisbar.

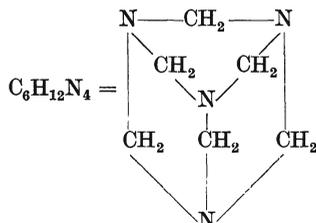
¹⁰ EMICH: Mikrochemie 1926, 208.

¹¹ CORDIER: M. **43**, 525 (1922).

in Kreuze übergehen. Bis 1 γ . *o*-Nitrophenylhydrazin¹. Zarte, schwach gelbe, häufig verzweigte Fäden. *p*-Nitrophenylhydrazin¹. Tief- bis braungelbe, gedrungene oder stark gewundene Nadeln. *Dimethon*². Sublimat, feine, an den Enden gerade abgeschnittene Nadeln. Lagern sich bei etwa 120° in Prismen und Kurzstäbchen um.

CH ₂ O	M. G. 30
C	40,0%
H	6,7%

65. Hexamethylentetramin, Urotropin.



Krystallines Pulver, beim Verdunsten wässriger Lösungen hohle, 6seitige Pyramiden³; Rhomboeder (aus Alkohol). Die gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Flüchtig ohne zu schmelzen. Schmeckt anfänglich süß, dann bitter.

Prüfung⁴. D.A.B. VI, 336 (1926).

Nachweis. *Dibromid*^{5,6}. Mit Bromwasser entsteht das Tetrabromid (ziegelrotes Pulver), nach Waschen und Trocknen über Kaliumhydroxyd Dibromid: schwefelgelbe Plättchen, *F.* 198—200°. Unlöslich.

*Pikrat*⁷. Gelbe Krystalle, *F.* 157°.

*Dimethon*⁸. Siehe S. 48. 1 g in 50 l noch nachweisbar.

Bestimmung mit Dimethon⁸. Die neutrale verdünnte Lösung von höchstens 0,3 g Urotropin versetzt man mit überschüssigem 0,7proz. Reagens, kocht 10 Minuten, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen usw. (S. 48).

Gewicht des Niederschlages $\times 0,07993 =$ Gewicht des Urotropins.

Als *Pikrat*⁷. Zur Lösung von 0,15—0,2 g Urotropin in wenig Wasser gibt man 20 ccm $\frac{n}{20}$ -Pikrinsäure, schüttelt 5 Minuten, füllt auf 100 ccm auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm die überschüssige Pikrinsäure mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und Methylorange. Fehler $\pm 0,3\%$. Noch 0,1 mg bestimmbar.

Bestimmung der Formaldehydkomponente⁹. 0,1 g mit je 50 ccm Wasser und 5proz. Schwefelsäure destillieren, in 50 ccm Wasser auffangen. Auf 300 ccm auffüllen. 100 ccm davon mit 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, dann mit 2n-Lauge bis zum Verschwinden der gelben Färbung versetzen (10—15 ccm.) Nach 10 Minuten mit 20—25 ccm 2n-Schwefelsäure ansäuern, mit 300—400 ccm Wasser verdünnen und mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat titrieren. 1 Mol Jod = 1 Mol Formaldehyd.

¹ GRIEBEL, WEISS: Mik. 5, 158 (1927).

² KLEIN, LINSER: Pregl-F. 211 (1929).

³ WOHL: B. 19, 1842 (1886). — Rosenthaler 597 (1923).

⁴ ROMIJN: Z. anal. 36, 45 (1897).

⁵ PUCKNER, HILPERT: Am. soc. 30, 1472 (1908).

⁶ LEGLER: B. 18, 3350 (1885). — HORTON: B. 21, 2000 (1888). — DELÉPINE: Bull. (3) 11, 552 (1894).

⁷ KOLLO, ANGELESCU: Bul. soc. chim. România 8, 17 (1927).

⁸ JONESCU, BODEA: Bull. (4) 47, 1408 (1930).

⁹ MAROTTA, STEFANO: Ann. Chim. appl. 16, 201 (1926).

Bestimmung der Ammoniakkomponente¹. Sauren Rückstand im Destillierkolben mit je 50 ccm Wasser und 10proz. Lauge versetzen und Ammoniak in vorgelegte 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure übertreiben.

Oder²: 0,5 g Urotropin mit 40 ccm n-Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Stunde kochen, nach dem Erkalten verdünnen, mit n-Lauge und Methylorange zurücktitrieren.
 $\frac{n \cdot \text{ccm Lauge} \cdot 35}{100 S} = \% \text{ Urotropin.}$

Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen² zersetzt und titriert man wie angegeben, gibt Formalin im Überschuß hinzu und titriert weiter mit n-Lauge. Differenz der beiden Titrationsen = Verbrauch für Ammoniumsalz. 1 ccm n-Lauge = 0,066 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

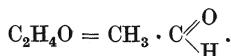
Mikrochemischer Nachweis³. Quecksilberchlorid^{4,5}. Regulär krystallisierender Niederschlag, auch 3- und mehrstrahlige Sterne, die in Oktaeder übergehen können. Kaliumquecksilberjodid: hexagonale, hellgelbe Sterne. Perchlorsäure⁶ (in Glycerin): quadratische Krystalle, die sich bald in Kreuze verwandeln. *F.* 181,5°. Empfindlichkeit 1 γ .

Gleiche Mengen gesättigter Magnesiumsulfat- und Ferricyankaliumlösung⁷ geben noch mit $1\frac{0}{100}$ Urotropin gelbe, glitzernde Schüppchen. Noch 0,02 mg nachweisbar.

Dinitroanthrachrysondisulfosäure⁸. Rotgelbe Rauten, die zu komplizierten Aggregaten zusammentreten können. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 50000.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	M. G. 140
C	51,4%
H	8,6%
N	40,0%

66. Acetaldehyd.



In der Verdünnung angenehm und erfrischend riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe aber eine Art Brustkrampf hervorrufen. *F.* — 123,5°^{9,10}, *Kp.*₇₆₀ 20,2°⁹.

Metalddehyd $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4$ in Phenol-, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6$ in Thymollösung¹¹. Nadeln oder tetragonale Prismen¹². Unlöslich in Wasser¹³. Sublimiert in verfilzten feinen Nadeln unter teilweiser Depolymerisation¹³. *F.* 246° (im geschlossenen Röhrchen)¹⁰.

Paraldehyd $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ ¹⁴. Wasserhelle, angenehm riechende, scharf schmeckende Flüssigkeit, *F.* 12,5°¹⁴, *Kp.* 124°. Schwerer löslich in heißem, als in kaltem Wasser. Zeigt nicht die charakteristischen Aldehydreaktionen. Wird namentlich durch verd. Schwefelsäure depolymerisiert¹⁵.

Nachweis. Fuchsinschweflige Säure: *M.* 448. Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung neben Aceton: BARNARD: *J. Lab. clin. med.* **14**, 62 (1928). — Neben

¹ Siehe auch STÜWE: *Arch.* **252**, 433 (1914). — Mit Nesslers Reagens.

² OLIVERI-MANDALÀ, RICCARDI: *Ann. Chim. appl.* **17**, 487 (1927).

³ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 208.

⁴ ROMIJN: *Z. anal.* **36**, 45 (1897).

⁵ VAN DRUTEN: *Ch. Week.* **29**, 501 (1932).

⁶ CORDIER: *M.* **43**, 525 (1922).

⁷ CALCOLARI: *Ber. ges. Physiol.* **27**, 226 (1924).

⁸ ROSENTHALER, UNGERER: *Ph. Z. H.* **45**, 1153 (1913).

⁹ TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* **27**, 334 (1913).

¹⁰ DE LEEUW: *Z. phys.* **77**, 269, 311 (1911).

¹¹ HANTZSCH, OECHSLIN: *B.* **40**, 4341 (1907). — BURSTIN: *M.* **23**, 738 (1902).

¹² HAUSHOFER: *J.* **1882**, 362.

¹³ KEKULÉ, ZINCKE: *A.* **162**, 146 (1872).

¹⁴ PATERNO, NASINI: *B.* **19**, 2529 (1886).

¹⁵ V. Meyer, Jacobson I, **1**, 711 (1907).

Äther: PHELPS, ROWE: Am. soc. 48, 1049 (1926). — Neben Alkohol: PAUL: Z. anal. 35, 649 (1896). — Siehe ferner THOMAS, MAFFEI: C. r. soc. biol. 96, 1042 (1927). — LABORDE: Ann. Inst. Pasteur 31, 215 (1917).

Silberspiegelreaktion noch 1 : 10000. TOLLENS: B. 15, 1635 (1882). — Anwendung zur Bestimmung neben Aceton und Alkohol: STEPP, FRICKE: Z. physiol. 116, 293 (1921). — HÄGGLUND: Z. anal. 53, 433 (1928). — PONNDORF: B. 64, 1917 (1931).

Sehr verdünnte Lösung gibt mit *Piperidin*, *Piperazin* oder *sekundären aliphatischen Amin*en azurblaue Färbung (bis 1 : 20000). Ammoniak läßt die Farbe in Gelb umschlagen. Propionaldehyd gibt ebenfalls die Reaktion, nicht aber Aceton, Formaldehyd und viele andere Aldehyde¹.

Mit *Phenacetin*² und konz. Schwefelsäure, namentlich beim Erwärmen, Rotfärbung. Wasser fällt eine bläulichbraune Substanz, die sich in Schwefelsäure wieder rot auflöst. Metaldehyd und Paraldehyd geben ebenfalls die Reaktion, nicht aber Formaldehyd, dessen Polymere und Urotropin.

Mit *Phenylhydrazin*, *Sulfanilsäure*, *Natriumnitrit* und *Sodalösung* bis 1 : 350000 Rotfärbung. Mit Magnesiumsulfat Abscheidung eines karmoisinroten Lacks³. *Semicarbazon*⁴. Nadeln, *F.* 163° (aus Wasser oder Alkohol).

*m-Nitrophenylhydrazon*⁵. Gelbe Tafeln oder Schilder, *F.* 142° (Unterschied von Aceton).

*p-Nitrophenylhydrazon*⁶. Dunkelgelbe Nadeln, *F.* 128—129° (korr.). Mit Lauge dunkelrot.

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁷. Gelbe Schüppchen, *F.* 162° (aus Alkohol). Längliche, monokline Prismen und Täfelchen, *F.* 167° (aus Ligroin)⁸.

*2, 4-Dinitro-m-tolylhydrazon*⁹. Gelbes, krystallines Pulver, *F.* 112° (aus Alkohol).

*p-Bromphenylhydrazon*¹⁰. Gelbliche Nadeln oder Platten, *F.* 87° (aus Ligroin).

*Diphenylmethandimethyldihydrazon*¹¹. Blättchen, *F.* 114° (aus Alkohol).

*Dimethon*¹². Matte, oft farnblätterähnliche Krystalle, *F.* 139°, 140,2°¹³ (aus Alkohol). Verbraucht bei 70° 2 Äquivalente Lauge (Phenolphthalein). Sublimiert bei 96° in Prismen und Stäbchen. Anhydrid 6seitige Blättchen, *F.* 174° (aus Eisessig). Sublimiert bei 122° in großen, flachen Spießeln. Anwendung zur Trennung von Formaldehyd S. 50.

Bestimmung nach RIPPER¹⁴: *M.* 451. $A = J \times 0,17348$. Von stark verdünnten Lösungen werden 20 ccm mit 25 ccm n_{20} -Bisulfit 1 Stunde im Eiskasten aufbewahrt¹⁵. — Bestimmung in Luft: IWANOW: Arch. Hyg. 74, 307 (1911).

¹ SIMON: C. r. 125, 1105 (1897). — RIMINI: Ann. farmacoter. 1899, 249. — LEWIN: B. 32, 3389 (1899). — GANASSINI: Boll. ch. farm. 48, 785 (1909). — LEBEDEV: B. 47, 672 (1914). — POWER, CHESNUT: Am. soc. 42, 151 (1920). — SANCHEZ: Semana méd. 33, 640 (1926).

² CARLETTI: Giorn. chim. ind. appl. 10, 66 (1928).

³ PITTARELLI: Arch. farm. sper. 29, 70 (1919); 30, 148 (1920). — LEFFMANN: Am. J. Pharm. 96, 507 (1924).

⁴ MICHAEL: Am. soc. 41, 421 (1919).

⁵ VAN EKENSTEIN, BLANKSMA: Rec. 24, 36 (1905). — KAISER, WETZEL: Südd. Ap.Ztg. 70, 108 (1930).

⁶ BUGHNER, LANGHELD, SKRAUP: B. 47, 2551 (1914).

⁷ PURGOTTI: G. 24 I, 565 (1894). — BRADY, ELSMIRE: Analyst 51, 77 (1926).

⁸ BRYANT: Am. soc. 54, 3760 (1932).

⁹ BRADY, BOWMAN: Soc. 119, 899 (1921).

¹⁰ FREER: Am. 21, 31 (1899).

¹¹ BRAUN: B. 41, 2175 (1908).

¹² VORLÄNDER: Z. anal. 77, 241 (1929). — KLEIN, LINSER: Pregel-F. 204 (1929).

¹³ KAO, YEN: Sc. rep. Tsing Hua Un. A 1, 185 (1932).

¹⁴ RIPPER: M. 21, 1079 (1900). — FÜRTH, CHARNASS: Bioch. 26, 207 (1910). — LANGE-DYCK: Rec. 46, 218 (1927). — WAGNER: Bioch. 194, 441 (1928). — TOMODA: Soc. Ind. 48, 76 (1929). — BLAIR, WHEELER: Analyst 48, 110 (1923). Bestimmung neben Formaldehyd.

¹⁵ WAGNER: Bioch. 194, 441 (1928).

Nach ARDAGH, WILLIAMS: *M.* 460. Auf 1% genau.

Nach TIEMANN¹: *M.* 452. Alkohol, Paraldehyd, Acetal stören nicht.

Nach PONNDORF S. 6.

Mit *Hydroxylaminsulfat*: NEUBERG, GOTTSCHALK: *Bioch.* **146**, 164 (1924). — WAGNER: *Bioch.* **194**, 441 (1928).

Neben *Äthylalkohol*². Man oxydiert mit Chromsäure, bindet den Aldehyd durch 5stündiges Kochen mit ca. 4 Mol Quecksilberoxyd, destilliert den Alkohol über und oxydiert ihn für sich.

Mikrochemischer Nachweis³. *o-Nitrophenylhydrazin*: goldgelbe Nadeln⁴.

*m-Nitrophenylhydrazin*⁴: kanariengelbe, gedrungene Schilder oder Tafeln.

p-Nitrophenylhydrazon^{4, 5}: sehr feine, goldgelbe, oft säbelförmig gebogene Nadeln mit schräg abgeschnittenen Enden.

*Dimethon*⁶: mattglänzende, oft farnblätterähnliche Krystalle. — Siehe oben und KLEIN, LINSER: *Pregl.-F.* 204 (1929)⁷.

Argentometrische Mikrobestimmung S. 6.

C ₂ H ₄ O	M. G. 44
C	54,5%
H	9,1%

67. Chloralhydrat.



Monoklin-prismatische⁸, eigentümlich riechende Krystalle. Schmeckt schwach bitter und brennend⁹. *F.* 53° (Sintern bei 49°)¹⁰.

Prüfung. D.A.B. VI, 152 (1926). — STADELMAYER: *Arch.* **264**, 633 (1926).

Nachweis. Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure entsteht *Chloral*¹¹; süßlich und stechend riechende Flüssigkeit. *Kp.* 97,8—98,1°¹². Mit *Lauge* entsteht *Chloroform* und *Ameisensäure*¹³. — Reaktion von DOUGHTY¹⁴: in 2 Minuten dunkelblau.

Mit *Pyrogallol*¹⁵ und konz. Schwefelsäure in der Wärme blaue, mit *Resorcin*¹⁵ rotviolette Färbung.

Mit NESSLERS Reagens¹⁶ ziegelroter, später gelbgrüner Niederschlag (Unterschied von Chloroform).

Nachweis in *Chloroform* durch Reduktion zu Acetaldehyd. Nachweis bis 1: 20000^{17, 18}.

Bestimmung. *a* ccm werden in der Kälte mit n-Lauge zerlegt und mit *b* ccm n-Schwefelsäure zurücktitriert.

$$\text{Chloralhydrat} = \frac{(a - b) 165,5}{1000} \text{ Gramm}^{19}.$$

¹ SEYEWETZ, BARDIN: *Bull.* (3) **33**, 1000 (1905).

² GORR, WAGNER: *Bioch.* **161**, 488 (1925). — PELGROMS: *Natuurw. Tigdschr.* **14**, 44 (1932).

³ Siehe auch BEHRENS: *Ch. Ztg.* **26**, 1125 (1902). (Semicarbazon, Chinaldinreaktion.)

⁴ GRIEBEL, WEISS: *Mik.* **5**, 158 (1927).

⁵ GRIEBEL: *Z. Leb.* **47**, 438 (1924). — GRIEBEL, WEISS: *Z. Leb.* **56**, 158 (1928). — NIETHAMMER: *Mik.* **7**, 227 (1929).

⁶ VORLÄNDER: *Z. anal.* **77**, 241 (1929). — KLEIN, LINSER: *Pregl.-F.* 204 (1929).

⁷ GEE, CHAIKOFF: *J. biol. chem.* **70**, 151 (1926).

⁸ GROTH: *B.* **5**, 676 (1872).

⁹ SPEYERS: *Silliman Am. J. sc.* (4) **14**, 293 (1902). — MAUCH: *Arch.* **240**, 115 (1902).

¹⁰ D.A.B. VI, 152 (1926).

¹¹ LIEBIG: *A.* **1**, 210 (1830).

¹² PERKIN: *Soc.* **51**, 808 (1887).

¹³ Siehe ROSS: *J. biol. chem.* **58**, 641 (1923).

¹⁴ DOUGHTY: *Am. soc.* **41**, 1130 (1919). — Siehe S. 9.

¹⁵ GABUTTI: *Boll. ch. pharm.* **42**, 777 (1903). ¹⁶ JAWORSKI: *Z. anal.* **37**, 60 (1898).

¹⁷ GRIEBEL, WEISS: *Z. Leb.* **56**, 158 (1928). ¹⁸ JONA: *Giorn. farm. chim.* **61**, 57 (1912).

¹⁹ V. MEYER, HAFFTER: *B.* **6**, 600 (1873). — WESTON, ELLIS: *Ch. News* **95**, 210 (1907). — FRANÇOIS: *J. pharm. chim.* (8) **7**, 54 (1928).

Mit verdünnter Lauge (unter $\frac{2}{5}$) in der Hitze bildet sich Natriumchlorid und Natriumformiat. Man gibt Ammoniak und Silbernitrat zu und bestimmt das ionisierte Chlor^{1, 2, 3}.

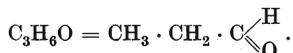
Wenn das Chloralhydrat Stoffe enthält, die mit Lauge reagieren, kocht man 0,3 g mit 1 g Aluminiumpulver oder 2,5 g Zinkfeile, 15 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler und bestimmt das Chlor im Filtrat⁴.

Jodometrische Bestimmung^{2, 5}. Zu 25 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung gibt man 10 ccm 1proz. Chloralhydratlösung, macht mit 2,5 ccm Lauge alkalisch, säuert nach 10 Minuten an und titriert mit Thiosulfat zurück.

Mikrochemischer Nachweis⁶. Mit *Phenylhydrazinchlorhydrat* und Natriumacetat farblose Nadeln. Gerade Auslöschung und positiver Charakter der Doppelbrechung.

C ₂ H ₃ O ₂ Cl ₃ M. G. 165,4	
C	14,5%
H	1,8%
Cl	64,4%

68. Propionaldehyd.



Erstickend riechende Flüssigkeit, *Kp.*₇₃₉ 48,1—49,1°⁷.

Nachweis. 10 ccm 1proz. *Nitroprussidnatrium* und 0,5 g *Piperazin* blaue, in verdünnten Lösungen zuerst grüne Färbung⁸.

Skatolreaktion⁹. Man mischt einige Tropfen des Aldehyds mit etwa der doppelten Menge Phenylhydrazin, erwärmt gelinde, wäscht stark mit verd. Essigsäure, filtriert durch ein nasses Filter und erhitzt das zurückbleibende Öl mit etwa der gleichen Menge Chlorzink auf 180°. Sofort macht sich Skatolgeruch bemerkbar.

*α-Äthyl-β-naphthocinchoninsäure*¹⁰. Kleine Nadeln, *F.* 278—281° (aus verd. Alkohol).

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*¹¹. Rotgelbe Nadeln, *F.* 156° (aus Alkohol). Monokline Prismen (aus Ligroin)¹².

*2, 4-Dinitro-m-tolylhydrazon*¹³. Lange, orangegelbe Tafeln, *F.* 100° (aus Alkohol).

*o-Nitrophenylhydrazon*¹⁴. Orangefarbige Nadeln, *F.* 172° (aus verd. Alkohol).

*m-Nitrophenylhydrazon*¹⁴. Blättchen, *F.* 83° (aus Wasser oder verd. Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazon^{10, 14}. Gelbe Nadeln, *F.* 129° (aus 50proz. Alkohol).

Diphenylmethandimethyldihydrazon^{10, 15}. *F.* 45° (aus Äther).

*Propionaldimethon*¹⁶. Prismatische Blättchen, *F.* 155°. Sublimiert bei 109° in schiefwinkligen, 4seitigen Platten und Prismen. Anhydrid *F.* 142—143° (korr.). Prismatische Krystalle.

¹ LONNE: J. pharm. chim. (8) **9**, 151 (1929).

² WATSON: Am. J. Pharm. **102**, 506 (1930).

³ WALLIS: Pharm. J. (4) **22**, 162 (1906) — BRUGEAS: Bull. soc. pharm. Bordeaux **66**, 12 (1928).

⁴ SELF: Pharm. J. (4) **25**, 4 (1907). — MEILLIÈRE: J. pharm. chim (8) **11**, 145 (1930).

⁵ RUPP: Arch. **241**, 326 (1903); **243**, 81 (1905) — Ph. Z. H. **64**, 151 (1928). — KOLTHOFF: Ph. Week. **60**, 2 (1923).

⁶ EMICH: Mikrochemie 1926, 209.

⁷ LINNEMANN: A. **161**, 22 (1872).

⁸ SANCHEZ: Semana Méd. **33**, 640 (1926).

⁹ E. FISCHER: B. **22**, 104 (1889).

¹⁰ HARRIES: Ozon, S. 174. Berlin: Julius Springer 1916.

¹¹ BRADY, ELSMIRE: Analyst **51**, 77 (1926). — ALLEN: Am. soc. **52**, 2957 (1930).

¹² BRYANT: Am. soc. **54**, 3763 (1932).

¹³ BRADY, BOWMAN: Soc. **119**, 899 (1921).

¹⁴ BAUER, STRAUSS: B. **65**, 308 (1932).

¹⁵ BRAUN: B. **41**, 2169 (1908).

¹⁶ VOELÄNDER: Z. anal. **77**, 241 (1929). — KLEIN, LINSER: Pregl-F. 205 (1929). — KAO, YEN: Sc. rep. Tsing Hua Un. A **1**, 185 (1932).

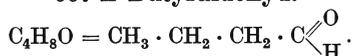
Bestimmung nach RIPPER: *M.* 451.

Argentometrische Bestimmung¹. Im 250-ccm-Meßkolben werden 50 ccm Aldehydlösung (einschließlich Spülwasser) und 45—50 ccm ⁿ/₁₀-Silbernitratlösung unter Umschwenken mit 12 ccm ⁿ/₁₀-Barytlaug und 67 ccm ⁿ/₁₀-Natronlaug versetzt und 2 Minuten geschüttelt. Dann schüttelt man 5 Minuten im siedenden Wasserbade. Nach Zugabe von 10 ccm n-KOH wird 5 Minuten im Wasserbade weitergeschüttelt. Hierauf Zugabe von 10 ccm 50proz. Laug und nochmals 5 Minuten Schütteln (Wasserbad). Danach abkühlen; 15 ccm 50proz. Schwefelsäure zugeben. Einstellung der Temperatur auf 20°; auf 250 ccm auffüllen, durchmischen, filtrieren und 200 ccm zur Bestimmung abmessen. Titration mit ⁿ/₁₀-Jodkalium- und Silbernitratlösung. Auf 0,5—1% genau.

Mikrochemischer Nachweis². *p*-Nitrophenylhydrazin: gelbe, glatt abgeschnittene Balken. *p*-Nitrobenzhydrazid: farblose, kurze Stäbchen, die in Reihen oder raphidenähnlich angeordnet sind. *Dimethon*: siehe oben und KLEIN, LINSER: Pregl-F. 205 (1929).

C ₃ H ₆ O	M. G. 58
C	62,1%
H	10,3%

69. n-Butyraldehyd.



Flüssig, *Kp.* 75°³. Löslich in 27 T. Wasser⁴.

Nachweis. *Semicarbazon*^{5,6}. *F.* 106°.

p-Nitrophenylhydrazon^{5,7}. Gelbe Nadeln, *F.* 91—92° (aus Alkohol).

*Dimethon*⁸. Langgestreckte, 4- oder 6eckige Platten, *F.* 142°. Sublimiert bei 114°. Anhydrid Prismenaggregate, *F.* 141°. Sublimiert bei 117°. Dient zum mikrochemischen Nachweis.

*Propylnaphthocinchoninsäure*⁷. Nadeln, *F.* 248° (aus Alkohol).

Diphenylmethandimethyldihydrazon^{5,9}. *F.* 71,1° (aus viel Alkohol).

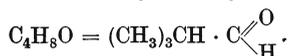
2, 4-Dinitrophenylhydrazon¹⁰. Blaßorange Tafeln (aus Alkohol). Orthorhombische, längliche Prismen (aus Ligroin), *F.* 123°¹¹.

2, 4-Dinitro-*m*-tolylhydrazon¹². Orangerote Prismen, *F.* 86° (aus Alkohol).

Bestimmung nach RIPPER: *M.* 451.

Nach PONNDORF (auch Mikrobestimmung): *B.* 64, 1920 (1931).

70. i-Butyraldehyd.



Stechend riechende Flüssigkeit, *Kp.*₇₅₇ 61°¹³.

Nachweis. *Semicarbazon*^{5,14}. Prismen, *F.* 125—126°.

*Dimethon*⁸. Schiefwinklige Prismen und Spieße, *F.* 154°. Sublimiert bei 120°. Anhydrid *F.* 144°. Sublimiert bei 103° in Dendriten, Nadeln und Stäbchen.

¹ PONNDORF: *B.* 64, 1920 (1931).

² GRIEBEL, WEISS: *Mik.* 5, 146 (1927).

³ TSCHTSCHIBABIN: *B.* 37, 188 (1904).

⁴ LIEBEN, ROSSI: *A.* 158, 148 (1871).

⁵ OPPENHEIM: *Diss.* Kiel 1911.

⁶ BLAISE: *C. r.* 154, 1088 (1912) — *Bull.* (4) 15, 666 (1914). — FOURNIER: *Bull.* (4) 7, 25 (1910).

⁷ DAKIN: *J. biol. chem.* 4, 235 (1908).

⁸ KLEIN, LINSER: *Pregl-F.* 205 (1929).

⁹ BRAUN: *B.* 41, 2175 (1908).

¹⁰ BRADY, ELSMIRE: *Analyst* 51, 77 (1926). — ALLEN: *Am. soc.* 52, 2955 (1930).

¹¹ BRYANT: *Am. soc.* 54, 3763 (1932).

¹² BRADY, BOWMAN: *Soc.* 119, 899 (1921).

¹³ STOERMER: *B.* 39, 2297 (1906).

¹⁴ WÖLLMER: *B.* 49, 786 (1916).

p-Nitrophenylhydrazon¹. Orangegelbe Nadeln, *F.* 131,5—132° (aus Alkohol).
 2, 4-Dinitrophenylhydrazon^{2,3}. Orangegelbe Nadeln, *F.* 182° (aus Alkohol,
 Chloroform oder Äthylacetat). Orthorhombische, längliche Prismen (aus Ligroin),
F. 187°⁴.

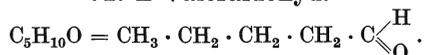
α -Isopropylcinchoninsäure⁵. Hellgelbe Nadeln, *F.* 146° (aus Äther).

α -Isopropyl- β -naphthocinchoninsäure⁶. Fleischgelbe Nadeln, *F.* 266°. Durch
 Destillation mit Ätzkalk entsteht α -Isopropyl-naphthochinolin. Blättchen, *F.* 77°
 (aus Alkohol oder Ligroin).

Bestimmung nach RIPPER: *M.* 451.

C ₄ H ₈ O	M. G. 72
C	66,7%
H	11,1%

71. n-Valeraldehyd.



Flüssigkeit, *Kp.*₇₆₀ 102°⁷.

Nachweis. Nitroprussidnatrium und Alkali violettrot.

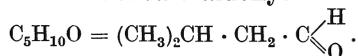
Dimethon. *F.* 104,5°⁸.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon⁹. Gelbe Krystalle, *F.* 98° (aus Alkohol).

Thiosemicarbazon¹⁰. *F.* 65° (aus 50proz. Alkohol oder Äther). Silbersalz
Ag = 40,6%.

Bestimmung nach BENNET *S.* 71.

72. Isovaleraldehyd.



Flüssig, *Kp.*₇₆₀ 92,5°^{11,12}. Riecht weniger erstickend als die niederen Homolo-
 gen¹². Bildet ein bei 82° siedendes Hydrat. Beim Destillieren geht das Wasser
 mit dem Vorlauf über. (NEF: Anm. 12.)

Nitroprussidnatrium und Alkali: Keine Färbung.

Nachweis. Thiosemicarbazon¹⁰. *F.* 52—53° (aus Äther). Silbersalz *Ag* = 40,6%.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon¹³. Orangerote Nadeln, *F.* 123° (aus Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazon¹⁴. Nadeln, *F.* 110—111° (aus Alkohol).

Diphenylmethandimethyldihydrazon¹. Gelbliche Prismen, *F.* 85° (aus abs.
 Alkohol).

α -Isobutyl- β -naphthocinchoninsäure^{1,6}. Glänzende Blättchen, *F.* 251° (aus
 Essigester). — α -Isobutyl-naphthochinolin. Lange Nadeln, *F.* 55°.

α -Isobutylcinchoninsäure¹⁵. *F.* 186°.

¹ OPPENHEIM: Diss. Kiel 1911.

² BRADY, ELSMIRE: Analyst **51**, 77 (1926). — ALLEN: Am. soc. **52**, 2955 (1930).

³ ALLEN: Am. soc. **52**, 2957 (1930).

⁴ BRYANT: Am. soc. **54**, 3763 (1932).

⁵ DOEBNER: A. **242**, 274 (1887).

⁶ DOEBNER: B. **27**, 2022 (1894).

⁷ LIEBEN, ROSSI: A. **159**, 70 (1871).

⁸ KAO, YEN: Sc. rep. Tsing Hua Un. A **1**, 185 (1932).

⁹ ALLEN: Am. soc. **52**, 2957 (1930).

¹⁰ NEUBERG, NEIMANN: B. **35**, 2052 (1902).

¹¹ PIERRE, PUCHOT: A. **163**, 288 (1872).

¹² SCHROEDER: B. **4**, 400 (1871). — NEF: A. **318**, 162 (1901).

¹³ BRADY, ELSMIRE: Analyst **51**, 77 (1926). — ALLEN: Am. soc. **52**, 2957 (1930).

¹⁴ DAKIN: J. biol. chem. **4**, 235 (1908). — CLARKE, PATCH: Am. soc. **34**, 915 (1912). —
 SUTO: Bioch. **71**, 172 (1915).

¹⁵ DOEBNER: A. **242**, 280 (1887).

*Isovaleraldimethon*¹. 4eckige Tafeln (aus 50proz. Alkohol), *F.* 154—155° (137°²). Sublimiert bei 110° Spieße, Rosetten und flache, schiefwinklige 4eckige Platten². — Anhydrid prismatische Krystalle, *F.* 172—173° (korr.). Aus schwach verdünntem Alkohol. Sublimiert bei 113° in kleinen Nadeln und Stäbchen².

*Oxydation*³ ergibt Isovaleriansäure, *S.* 109.

Bestimmung nach RIPPER: *M.* 461.

Nach BENNET *S.* 71.

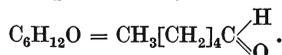
Mikrochemischer Nachweis⁴. *p*-Nitrophenylhydrazin: gelbliche Krystallverbände in Form von Rodophyceenfäden.

p-Nitrobenzhydrazid: kurze Stäbchen, die in Reihen und raphidenähnlich angeordnet sind.

Dimethon: KLEIN, LINSER: *Pregl-F.* 205 (1929).

C ₅ H ₁₀ O	M. G. 86
C	69,8%
H	11,6%

73. n-Capronaldehyd, Hexanal.



Leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch⁵, *Kp.*₇₆₀ 128°⁶, *Kp.*_{19–20} 35—37°⁷.

Nachweis. Beim Stehen an der Luft entsteht⁵ Capronsäure (*S.* 110).

*Oxim*⁸. *F.* 51° (aus Methylalkohol).

*Semicarbazon*⁷. *F.* 114,5—115,5°.

m-Nitrobenzhydrazon⁹. *F.* 115—116°.

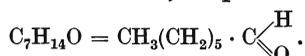
2, 4-Dinitrophenylhydrazon¹⁰. Orangegelbe Nadeln, *F.* 104° (aus Alkohol).

*Dimethon*¹¹. *F.* 108,5°.

Bestimmung nach BENNET *S.* 71.

C ₆ H ₁₂ O	M. G. 100
C	72,0%
H	12,0%

74. Önanthol, Heptanal.



Stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem, nicht unangenehmem Geruch, *F.* —42°¹², *Kp.*₇₆₀ 155°¹³, *Kp.*_{24,3} 58°¹³.

Nachweis. *Oxim*¹⁴. Tafeln, *F.* 53—55° (aus 60proz. Alkohol).

*Semicarbazon*¹⁵. *F.* 109° (aus Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazon¹⁶. *F.* 73°.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon¹⁰. Bläſorange Nadeln, *F.* 106° (aus Alkohol).

¹ VORLÄNDER: *Z. anal.* **77**, 251 (1929).

² KLEIN, LINSER: *Pregl-F.* 205 (1929).

³ Gildemeister, Hoffmann *I.*, 506 (1928).

⁴ GRIEBEL, WEISS: *Mik.* **5**, 158 (1927).

⁵ LIEBEN, JANECEK: *A.* **187**, 130 (1877).

⁶ SABATIER, MAILHE: *C. r.* **158**, 986 (1914).

⁷ Schimmel **1913 I**, 80. ⁸ BAGARD: *Bull.* (4) **1**, 319 (1907). ⁹ Schimmel **1918**, 41.

¹⁰ BRADY, ELSMIRE: *Analyst* **51**, 77 (1926). — ALLEN: *Am. soc.* **52**, 2957 (1930).

¹¹ KAO, YEN: *Sc. rep. Tsing Hua Un. A* **1**, 185 (1932).

¹² NOORDUYN: *Rec.* **38**, 346 (1918). ¹³ KAHLBAUM: *Siedetemp. u. Druck* 92 (1885).

¹⁴ BOUSQUET: *Org. Synth.* **11**, 54 (1931).

¹⁵ OPPENHEIM: *Diss.* Kiel 1911.

¹⁶ NOORDUYN: *Rec.* **38**, 348 (1918).

*Diphenylmethandimethylhydrazon*¹. *F.* 57° (aus viel Alkohol).

*α-Hexyl-β-naphthocinchoninsäure*². Kleine, fleischfarbene Krystalle, *F.* 291°.

— *α-Hexylnaphthochinolin* lange, seidenglänzende Nadeln, *F.* 83°.

*Thiosemicarbazon*³. Cholesterinähnliche Lamellen. Silbersalz *Ag* = 26,7%.

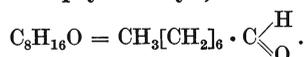
*Önantholdimethon*⁴. *F.* 103° (aus verd. Alkohol), 135° (Sublimat). Sublimiert bei 88°. Anhydrid große, durchsichtige Krystalle, *F.* 112° (aus Alkohol). Sublimiert nicht, lagert sich aber bei 100—105° in Büschel von Spießen und Nadeln mit schiefer Endfläche um⁵.

Bestimmung nach BENNET S. 71.

Mikrochemischer Nachweis. *Dimethon*: KLEIN, LINSER: S. 58, Anm. 2.

C ₂ H ₁₄ O	M. G. 114
C	73,7%
H	12,3%

75. Caprylaldehyd, Octanal.



Flüssig, riecht önantholartig, *Kp.*₇₆₀ 167—170°⁶, *Kp.*₂₃ 77°⁷.

Nachweis. *Semicarbazon*⁸. *F.* 101° (aus Alkohol).

*Diphenylmethandimethyldihydrazon*⁸. Gelbe Tafeln, *F.* 60° (aus Alkohol).

β-Naphthocinchoninsäure^{8,9}. Gelbe Plättchen, *F.* 243° (aus Alkohol).

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*¹⁰. *F.* 106°. Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

*Oxim*¹¹. *F.* 60° (aus verd. Alkohol).

*Thiosemicarbazon*¹². *F.* 94—95°.

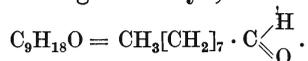
*Dimethon*¹³. *F.* 89,8°.

*Jodphoniumverbindung*⁹. *F.* 115,5°.

Bestimmung nach BENNET S. 71.

C ₈ H ₁₆ O	M. G. 128
C	75,0%
H	12,5%

76. Pelargonaldehyd, Nonanal.



Riecht stark, aber nicht unangenehm, *Kp.*₇₆₀ 185°⁶, *Kp.*₁₃ 80—82°¹⁴.

Nachweis. Durch Stehen an der Luft bildet sich Pelargonsäure¹⁵ (S. 115).

Oxim^{9,16}. Blättchen, *F.* 69° (aus verd. Alkohol). Mit Wasserdampf flüchtig.

*Semicarbazon*¹⁷. Glänzende Blätter, *F.* 100°⁹ (aus Methylalkohol).

*Thiosemicarbazon*¹². *F.* 77°.

*Dimethon*¹³. *F.* 86,3°.

¹ V. BRAUN: B. **41**, 2175 (1908).

³ NEUBERG, NEIMANN: B. **35**, 2052 (1902).

⁴ VORLÄNDER: Z. anal. **77**, 252 (1929).

⁶ SABATIER, MAILHE: C. r. **158**, 986 (1914).

⁷ PICKARD, KENYON: Soc. **99**, 56 (1911).

⁹ Gildemeister, Hoffmann I, 507 (1928).

¹¹ SEMMLER: B. **42**, 1163 (1909).

¹³ KAO, YEN: Sc. rep. Tsing Hua Un. A **1**, 185 (1932).

¹⁴ WALBAUM, STEPHAN: B. **33**, 2303 (1900).

¹⁵ BOUVEAULT: Bull. (3) **31**, 1326 (1904).

¹⁶ BAGARD: Bull. (4) **1**, 319, 355 (1907). — PONZIO: J. pr. (2) **65**, 200 (1902).

¹⁷ HARRIES: A. **343**, 355 (1905).

² DOEBNER, B. **27**, 2022 (1894).

⁵ KLEIN, LINSER: Pregl-F. 205 (1929).

⁸ OPPENHEIM: Diss. Kiel 1911.

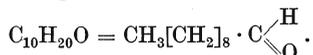
¹⁰ ALLEN: Am. soc. **52**, 2957 (1930).

¹² SCHORGER: Ind. eng. ch. **6**, 541 (1914).

2, 4-Dinitrophenylhydrazon¹. Hellgelbe Tafeln, *F.* 96° (aus Alkohol).
 Diphenylmethandimethyldihydrazon². Gelbe Blätter, *F.* 61° (aus verd. Alkohol).
Bestimmung nach BENNET S. 71.

C ₉ H ₁₈ O	M. G. 142
C	76,0%
H	12,7%

77. Caprinaldehyd, Decanal.



Angenehm riechende Flüssigkeit, *Kp.*₇₅₅ 207—209°³, *Kp.*₁₀ 92°⁴.

Nachweis. Silberoxyd führt zu n-Caprinsäure⁴ (S. 115).

2, 4-Dinitrophenylhydrazon⁵. Gelbe Krystalle, *F.* 104° (aus Alkohol).

Naphthocinchoninsäure⁶. *F.* 237°.

*Oxim*⁴. Blättchen, *F.* 69° (aus verd. Methylalkohol).

*Azin*⁴. *F.* 34° (aus Alkohol).

*Semicarbazon*⁶. *F.* 102°.

*Dimethon*⁷. *F.* 91,7°.

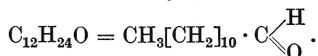
*Thiosemicarbazon*⁸. *F.* 99—100°.

Bestimmung nach BENNET (S. 71). — NAVES: *Parf. de France* 10, 198 (1932).

Trennung von Citral und Citronellal: DODGE: *Am. soc.* 37, 2760 (1915).

C ₁₀ H ₂₀ O	M. G. 156
C	76,9%
H	12,8%

78. Laurinaldehyd, Dodecanal.



Glänzende Blättchen, fast geruchlos, *F.* 44,5° (aus Äther), *Kp.*₂₂ 142—143°⁹.

Nachweis. Durch Luftoxydation entsteht Laurinsäure⁶ (S. 116).

*Oxim*¹⁰. Verfilzte Nadeln, *F.* 77,5—78° (aus Methylalkohol).

*Semicarbazon*¹⁰. Konglomerate prismatischer Säulen. *F.* 105,5—106,5°.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon⁵. Gelbe Krystalle, *F.* 106° (aus Alkohol).

Bestimmung nach BENNET S. 71.

C ₁₂ H ₂₄ O	M. G. 184
C	78,3%
H	13,0%

79. Aceton.



Bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und brennendem Geschmack, *F.* —94,0°¹¹, *Kp.*₇₆₀ 56,2—56,3°¹². Mit Wasser, Alkohol, Äther mischbar¹³. Läßt sich durch Chlorcalcium aussalzen.

¹ BRADY, ELSMIRE: *Analyst* 51, 77 (1926). — ALLEN: *Am. soc.* 52, 2957 (1930).

² OPPENHEIM: *Diss.* Kiel 1911. ³ STEPHAN: *J. pr.* (2) 62, 524 (1900).

⁴ PONZIO: *J. pr.* (2) 65, 200 (1902). — BAGARD: *Bull.* (4) 1, 319, 352 (1907). — KOOLHAAS: *Rec.* 51, 465 (1932). — Auch mit Permanganat.

⁵ ALLEN: *Am. soc.* 52, 2958 (1930). ⁶ Gildemeister, Hoffmann I, 508 (1928).

⁷ KAO, YEN: *Sc. rep. Tsing Hua Un A* 1, 185 (1932).

⁸ SCHORGER: *Ind. eng. ch.* 6, 541 (1914).

⁹ KRAFFT: *B.* 14, 1415 (1881).

¹⁰ ZAAR: *J. pr.* (2) 132, 170 (1931).

¹¹ BRAMLEY: *Soc.* 109, 492 (1916).

¹² HENDERSON, HEILBRON: *B.* 47, 887 (1914).

¹³ LIEBIG: *A.* 1, 226 (1830).

Nachweis. *Reaktion mit Nitroprussidnatrium*¹: M. 446.

Man versetzt 0,5 ccm Acetonlösung mit 1 ccm ammoniakalischem Ammoniumsulfat und 1—2 Tropfen 20proz. Nitroprussidnatrium. In längstens $\frac{1}{2}$ Stunde Permanganatfärbung.

Oder: 2 ccm Acetonlösung, 10 Tropfen 20proz. Nitroprussidnatrium und höchstens 1 ccm *reine*² Essigsäure mit 2 ccm Ammoniak überschichten. In längstens 1 Stunde violette Zone. Empfindlichkeit 1 : 10000³.

LEFFMANN, PINES empfehlen⁴, das Nitroprussidnatrium in Glycerin zu lösen. Die Reaktion wird noch empfindlicher, wenn man an Stelle von Ammoniak frisch destilliertes Äthylendiamin⁵ benutzt (Unterschied von Acetessigsäure, welche die Reaktion nicht zeigt. Empfindlichkeitsgrenze (Rosafärbung) 1 : 100000.

Jodoformreaktion⁶. Man versetzt die stark ammoniakalische Flüssigkeit tropfenweise mit Jodjodkalium- oder Jodjodammoniumlösung, bis der anfangs entstehende schwarze Niederschlag (von Jodstickstoff) nicht mehr sofort verschwindet. Bei Anwesenheit von Aceton tritt an Stelle des schwarzen Niederschlages mehr oder weniger rasch weiße, milchige Trübung, die sich schließlich unter Abscheidung von krystallinischem Jodoform klärt. Ist die Verwechslung von Aceton mit Alkohol wegen Abwesenheit des letzteren ausgeschlossen, so kann statt Jodjodkaliumlösung Jodtinktur zur Verwendung kommen. Empfindlichkeit 1 : 1000³. KOLTHOFF⁷ verwendet Jodkalium, Chloramin (Heyden) und Ammoniak. Versuchsdauer 2 Stunden. Empfindlichkeit 1 : 2500³.

Reaktion von FROMMER⁸. Man versetzt die Acetonlösung (10 ccm) mit 5 g festem Kaliumhydroxyd und 5 Tropfen Salicylaldehyd und erwärmt auf 50°. Das Ätzkali erscheint purpurrot gerändert, die Flüssigkeit gelb, rötlich, purpurrot, schließlich karmoisinrot. Acetessigsäure zeigt ebenfalls die Reaktion, nicht aber Acetaldehyd. Empfindlichkeit 0,001 mg in 10 ccm Wasser.

Reaktion von PENTZOLD⁹. Man erwärmt einige Krystalle des o-Nitrobenzaldehyds mit wenig Wasser bis zur Lösung, kühlt ab, wobei sich der Aldehyd als weißliche Trübung abscheidet, fügt die zu untersuchende Flüssigkeit hinzu und macht mit Natronlauge deutlich alkalisch. Bei Anwesenheit von Aceton tritt erst

¹ LEGAL: Breslauer Ärztl. Ztschr. 1883, Nr 3, 4. — BITTÒ: A. 267, 372 (1892). — FLEISCHMANN: Schweiz. Ap.Ztg. 52, 222 (1914). — RÖSLER: Wien. klin. Woch. 30, 1073 (1917). — WAGENAAR: Ph. Week. 35, 57 (1918). — TRUNKEL: Pharm. Ztg. 63, 104 (1918). — BOHRISCH: Pharm. Ztg. 63, 173 (1918). — ADLER: Münch. med. Woch. 66, 722 (1919). — HASSE: Ph. Z. H. 61, 614 (1920). — SITSSEN: Ph. Week. 62, 622 (1925). — STICH: Ph. Z. H. 70, 681 (1930). — HORKHEIMER: Südd. Ap.Ztg. 69, 798 (1930). — FISCHER: Südd. Ap.Ztg. 70, 2 (1930).

² GABRIELSEN: Ph. Z. H. 73, 792 (1928). ³ SCHAEFER: Am. J. Pharm. 98, 643 (1927).

⁴ LEFFMANN, PINES: Bull. Wagner Free Inst. Sc. Philadelphia 4, 39 (1929).

⁵ RIMINI: Ann. farmacoter. e ch. 1898, 193. — SCHAEFER: Am. J. Pharm. 98, 643 (1927). — FAUGHT: Z. anal. 89, 369 (1932).

⁶ MARRIOT: J. biol. chem. 16, 281 (1813). — LIEBEN: Ann. Spl. 7, 226 (1870). — GUNNING: J. pharm. chim. 1881, 30. — JAKSCH: Z. anal. 22, 296 (1883). — NOBEL: Arch. Path. 18, 9 (1884). — KRAUSS: Ap.Ztg. 25, 22 (1910). — ENGFELDT: Z. physiol. 95, 342 (1915). — ISSOGLIO: Giorn. farm. chim. 66, 301 (1917) [Nephelometer]. — LENK: Bioch. 83, 224 (1917). — LJUNGDAHL: Bioch. 83, 103 (1917); 96, 345 (1919). — PIERONI: Atti Linc. (5) 27 II, 52 (1918). — RICHTER, QUITNER: Bioch. 93, 163 (1919). — WIDMARK: Bioch. J. 13, 430 (1919). — PITTARELLI: Policlinico soz. prat. 18, 621 (1921). — HARRISON: J. amer. pharm. ass. 11, 16 (1922). — VAN DER LEE: Ch. Week. 23, 444 (1926) [Puffergemische].

⁷ KOLTHOFF: Ph. Week. 62, 652 (1925).

⁸ FROMMER: Berl. klin. Woch. 42, 1008 (1905) — Skand. Arch. Physiol. 32, 253 (1914). — ENGFELDT: Berl. klin. Woch. 52, 458, 796 (1915). — CSONKA: J. biol. chem. 27, 209 (1916). — KOLTHOFF: Ph. Week. 55, 1021 (1918). — MAYER: Z. physiol. 104, 223 (1919). — KLEYER: Pharm. Ztg. 72, 1262 (1927). — BEHNE: J. Lab. clin. Med. 13, 770 (1928).

⁹ PENTZOLD: Arch. klin. Med. 34, 132 (1883) — Z. anal. 24, 149 (1885). — BAEYER, DREWSON: B. 15, 2860 (1882). — KIESEL: Pflüg. 97, 480 (1903). — BOHRISCH: Ph. Z. H. 48, 181 (1907). — ADAMS, NICHOLLS: Analyst 54, 2 (1929).

Gelb-, dann Grünfärbung, schließlich im Verlauf von etwa 10 Minuten Abscheidung von Indigo ein. Sind nur Spuren von Aceton vorhanden, so kann die ausgeschiedene geringe Menge Indigo durch Ausschütteln der gelb gefärbten Flüssigkeit mit Chloroform an der Blaufärbung des letzteren erkannt werden. Der Nachweis gelingt noch bei einer Verdünnung von 1 : 2000 bis 1 : 2500. RAU¹ mischt die wässrige Lösung mit ca. 3 Volumen reinem Methyl- oder Äthylalkohol, kocht 1 Minute mit einigen Nitrobenzaldehydkristallen, gießt in das gleiche Volumen 10proz. Natronlauge und erwärmt auf 80—90°. Evtl. über Nacht stehenlassen. Acetessigester, Alkohol und Milchsäure geben die Reaktion nicht, dagegen Acetaldehyd, Acetessigsäure, Acetophenon und Brenztraubensäure.

Dibenzalacetone^{2,3}. Gelbe Krystalle, *F.* 112° (aus Äther oder Essigester). Beim Kochen der Lösung mit Benzaldehyd und 10proz. Lauge.

*Di-p-chlorbenzalacetone*². Gelbe Blättchen, *F.* 193° (aus Essigester).

*Acetonsuperoxyd*⁴. 3 ccm etwa 5proz. Wasserstoffsuperoxyd werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. 1 ccm dieser eiskalten Mischung gibt mit einem Tropfen Aceton sofort einen Niederschlag. Alkohol verlangsamt die Reaktion, sie gelingt aber noch mit 1 Tropfen einer 5proz. alkoholischen Lösung. *F.* 132—133°.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*⁵. *F.* 128° (aus Alkohol). Fällung fast quantitativ.

*Semicarbazone*⁶. *F.* 190—191° (aus Methylalkohol).

*Phenylsemicarbazone*⁷. Nadeln, *F.* 140° (aus verd. Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazon. Lange, goldgelbe Nadeln, *F.* 148—148,5° (aus Alkohol)⁸, *F.* 149°⁹. Dient zur quantitativen Bestimmung¹⁰.

*α-Naphthylhydrazon*¹¹. *F.* 74° (aus Ligroin).

*β-Naphthylhydrazon*¹². Hellgelbe Prismen, *F.* 65,5° (aus Ligroin).

*2,4-Dinitro-m-tolylhydrazon*¹³. Lange, orangerote Nadeln, *F.* 102° (aus Alkohol).

*p-Diphenylhydrazon*¹⁴. Blättchen, *F.* 148° (aus Ligroin).

*Semioxamzone*¹⁵. Lange Nadeln, *F.* 147° (aus Aceton).

Bestimmung nach ARDAGH, WILLIAMS: *M.* 460. Die Methode ist auf 1/10% genau.

Nach LIEBEN, MESSINGER: *M.* 246.

Diese Methode, welche hauptsächlich zur Bestimmung von Aceton in Methylalkohol ausgearbeitet wurde¹⁶, läßt sich ebensogut für die Bestimmung von Aceton in wässriger Lösung, Harn usw. anwenden. Die Lösungen dürfen höchstens 1,5% Aceton enthalten¹⁷, auch ist stets eine blinde Probe auszuführen¹⁸.

¹ RAU: Soc. Ind. **51**, 276 (1932).

² CLAISEN: A. **223**, 143 (1884). — VORLÄNDER, HOBOHM: B. **29**, 1840 (1894).

³ EFFINGER: Chemist-Analyst **19**, Nr 5 (1913). — CONRAD, DOLLIVER: Org. Synth. **12**, 22 (1932).

⁴ BAAYER, VILLIGER: B. **33**, 125 (1900).

⁵ BÜLOW: A. **439**, 48 (1924). — LOETZE: Pharm. Ztg. **71**, 1490 (1926). — ALLEN: Am. soc. **52**, 2955 (1930).

⁶ CIAMICIAN, SILBER: B. **48**, 186 (1915).

⁷ ARNOLD: B. **30**, 1016 (1897).

⁸ BAMBERGER, STERNITZKI: B. **26**, 1306 (1893).

⁹ DAKIN: J. biol. chem. **4**, 235 (1908).

¹⁰ DE GRAAFF: Ph. Week. **44**, 555 (1907).

¹¹ E. FISCHER: A. **232**, 241 (1886).

¹² SCHLIEFER: A. **236**, 175 (1886).

¹³ BRADY, BOWMAN: Soc. **119**, 299 (1921).

¹⁴ MÜLLER: B. **27**, 3107 (1894).

¹⁵ WILSON, PICKERING: Soc. **123**, 395 (1923).

¹⁶ GEELMUYDEN: Z. anal. **35**, 503 (1896). — KLAR: Z. anal. **35**, 595 (1896). — ARGENSON: Bull. (3) **15**, 1057 (1896). — VAUBEL, SCHEUER: Z. ang. **18**, 214, 656 (1905). — KEPPELER: Z. ang. **18**, 464 (1905). — FRESSENTUS, GRÜNHUT: Z. anal. **44**, 197 (1905). — HEIKEL: Ch. Ztg. **32**, 75 (1908).

¹⁷ HINTZ: Z. anal. **27**, 183 (1888).

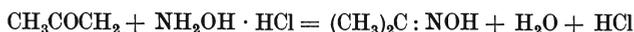
¹⁸ Nach LESNĀČENKO: Chemický Obzor **7**, 2 (1932) ist die Fehlergrenze $\pm 0,5\%$.

AULD¹ führt in ähnlicher Weise das Aceton in Bromoform über.

Nach JOLLES²: *M.* 451 (Methode von RIPPER).

Die Acetonlösung wird mit einem 3—4fachen Überschuß an titriertem Bisulfit versetzt und nach 40 Stunden³ Stehen mit Jodlösung zurücktitriert. Die Methode ist sehr genau.

Bestimmung mit Hydroxylamin durch Titration der nach der Gleichung



entstandenen Salzsäure mit Methylorange: HOEPNER: *Z. Nahr.* **34**, 453 (1917). — REIF: *Z. Nahr.* **42**, 80 (1921). — MARASCO: *Ind. eng. ch.* **18**, 701 (1926). — KRAJČINOVIĆ: *Ch.-Ztg.* **55**, 894 (1931).

Da die Oximbildung nur zu 94% verläuft, entspricht 1 ccm ⁿ/₁₀-Säure 0,0058 g Aceton⁴.

Mikrochemischer Nachweis. BEHRENS⁵ benutzt die Jodoformreaktion und die Indigobildung mit *o*-Nitrobenzaldehyd.

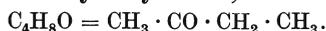
m-Nitrophenylhydrazon^{6, 7}: goldgelbe, stark spitz auslaufende, leicht gebogene Nadeln (Unterschied vom Acetaldehydderivat)⁸.

p-Nitrophenylhydrazon^{7, 8}: goldgelbe, nie gebogene, spitz oder stumpf auslaufende Nadeln.

Mikrochemische Bestimmung. LJUNGDAHL: *Bioch.* **96**, 346 (1919). — LAX: *Bioch.* **125**, 262 (1921).

C ₃ H ₆ O	M. G. 58
C	62,1%
H	10,3%

80. Methyläthylketon, Butanon.



Ätherisch riechende Flüssigkeit, *F.* — 86,35°⁹, *Kp.*₇₆₀ 79,6°¹⁰.

Nachweis. Mit *Vanillin*^{10, 11} (1proz. Lösung in konz. Salzsäure); dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure 1 ccm der 1proz. wässrigen Probe zugeben.

	Aceton	Methyläthylketon	Methylisopropylketon
In der Kälte	keine	grüne	keine Färbung
Nach Erhitzen auf 100°	violette	tiefblaue	violette ¹² Färbung

o-Nitrophenylhydrazon¹³. Dicke, orangegelbe Prismen aus wenig abs. Alkohol, Spieße aus verd. Alkohol, *F.* 73°.

m-Nitrophenylhydrazon¹³. Platten oder Nadeln aus verd. Alkohol, *F.* 99,5°.

p-Nitrophenylhydrazon^{13, 14} Gelbe Nadeln. *F.* 128—129°.

¹ AULD: *Soc. Ind.* **25**, 100 (1906).

² JOLLES: *B.* **39**, 1306 (1906).

³ STEPP, ENGELHARDT: *Bioch.* **111**, 8 (1920).

⁴ COOK, SMITH: *J. biol. chem.* **85**, 251 (1929).

⁵ BEHRENS: *Ch. Ztg.* **26**, 1152 (1902).

⁶ GRIEBEL: *Z. Nahr.* **47**, 438 (1924).

⁷ GRIEBEL, WEISS: *Mik.* **5**, 159 (1927).

⁸ KAISER, WETZEL: *Südd. Ap. Ztg.* **70**, 108 (1930). — BORGMANN: *Südd. Ap. Ztg.* **70**, 154 (1930).

⁹ TIMMERMANS: *Bull. soc. chim. Belg.* **25**, 300 (1911).

¹⁰ ROSENTHALER: *Z. anal.* **44**, 292 (1904).

¹¹ MIGITA: *Bull. s. ch. Japan* **4**, 230 (1929).

¹² Anfangs grüne und purpurrote Fluorescenz.

¹³ BAUER, STRAUSS: *B.* **65**, 308 (1932).

¹⁴ DAKIN: *J. biol. chem.* **4**, 235 (1908). — RAPER: *Bioch. J.* **8**, 325 (1914). — BOESEKEN, VERKADE: *Ch. Week.* **14**, 34 (1916).

Zur Unterscheidung von den Derivaten anderer Ketone können folgende krystallographische Daten dienen¹.

p-Nitrophenylhydrazon von			
	Aceton	Methyläthylketon	Methylisopropylketon
Frisch bereitet	prismatische Nadeln	moosartig	faserig
Aus verd. Alkohol umkrystallisiert		lange Parallelogramme	prismatische Nadeln
Dichroismus	stark hellgelb (x') ² bräunlichgelb (z') ³	dasselbe	schwach hellgelb (x') gelb (z')
Auslöschung	schief	schief	schief
Mittlerer	ϑ x' 34,0°	35,5°	40,0°
Ausl. Winkel ⁴	ϑ z' 54,0°	51,1°	47,3°

Löslichkeit. Wenn 0,01 g eines der p-Nitrophenylhydrazone in 6 ccm heißem 50proz. Alkohol gelöst werden, krystallisiert beim Erkalten das Derivat des Methyläthylketons sofort, das des Acetons sehr langsam, das Methylisopropyl-derivat gar nicht aus.

Semicarbazon. Nadeln, *F.* 148° bei raschem⁵, 135—136° bei langsamem⁶ Erhitzen (aus Wasser).

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁷. Orange Nadeln, *F.* 115° (aus Alkohol + Chloroform).

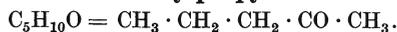
*2, 4-Dinitro-m-tolylhydrazon*⁸. Orangegelbe Nadeln, *F.* 94° (aus Alkohol).

*Semioxamazon*⁹. Kleine Nadeln, *F.* 127° (aus abs. Alkohol).

Bestimmung nach MESSINGER: *M.* 246. — SVANBERG, SJÖBERG: *B.* 56, 1452 (1923).

C ₄ H ₈ O	M. G. 72
C	66,7%
H	11,1%

81. Methylpropylketon.



Flüssig, *F.* —83,5°¹⁰, *Kp.* 102° (korr.)¹¹. Sehr wenig löslich in Wasser.

Nachweis. *Semicarbazon*¹². *F.* 110°. Entsteht nur mit der freien Base und sehr langsam.

*p-Nitrophenylhydrazon*¹³. Gelbe Prismen, *F.* 117° (aus Alkohol). Dient zum mikrochemischen Nachweis.

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*¹⁴. Gelborange Krystalle, *F.* 141° (aus Äthylacetat oder Alkohol + Chloroform).

Bestimmung nach MESSINGER¹⁵ (CUCULESCU) S. 62.

In Acetonölen: JONES: *Soc. Ind.* 38, 108 (1919).

¹ MIGHTA: *Bull. s. ch. Japan* 4, 230 (1929).

² Für den schnelleren Lichtstrahl.

³ Für den langsameren Strahl.

⁴ Winkel zwischen der Hauptkante und der Richtung des rascheren resp. langsameren Strahls.

⁵ ROBINSON: *Soc.* 109, 1044 (1916). — HOPPER: *J. Roy. Techn. Coll.* 2, 52 (1929).

⁶ PICKARD, KENYON: *Soc.* 103, 1936 (1913). — MICHAEL: *Am. soc.* 41, 419 (1919).

⁷ BRADY, ELSMIRE: *Analyst* 51, 77 (1926). — ALLEN: *Am. soc.* 52, 2957 (1930).

⁸ BRADY, BOWMAN: *Soc.* 119, 899 (1921).

⁹ WILSON, PICKERING: *Soc.* 123, 395 (1923).

¹⁰ TIMMERMANS: *Bull. soc. chim. Belg.* 27, 334 (1914).

¹¹ PERKIN: *Soc.* 45, 479 (1884).

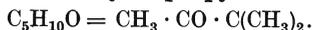
¹² MICHAEL: *Am. soc.* 41, 419 (1919).

¹³ DAKIN: *Am.* 44, 46 (1910).

¹⁴ ALLEN: *Am. soc.* 52, 2957 (1930).

¹⁵ *M.* 246.

82. Methylisopropylketon.



Angenehm nach Petersilie und Aceton riechende Flüssigkeit¹, *Kp.*₇₆₀ 95 bis 95,3°².

Nachweis. *Semicarbazon*³. *F.* 114°.

p-Nitrophenylhydrazon⁴. Lange, glänzende, orangegelbe Nadeln, *F.* 108 bis 109°. Siehe auch S. 64.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon⁵. Orangegelbe Krystalle, *F.* 117° (aus Alkohol + Chloroform).

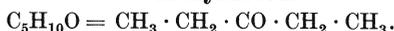
*Semiozamazon*⁶. Nadeln, *F.* 143° (aus abs. Alkohol).

Bestimmung wie Methylpropylketon.

In Acetonölen: JONES: Soc. Ind. 38, 108 (1919).

Mikrochemischer Nachweis S. 64.

83. Diäthylketon.



Flüssig, *Kp.*_{760,4} 101—101,2°⁷.

Nachweis. *Semicarbazon*⁸. *F.* 139°.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon⁵. Schwach orange Krystalle, *F.* 156° (aus Alkohol + Äthylacetat oder Chloroform).

o-Nitrophenylhydrazon⁹. *F.* 60° (aus Alkohol).

m-Nitrophenylhydrazon⁹. *F.* 105° (aus Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazon¹⁰. Orangegelbe Nadeln, *F.* 144° (aus 50proz. Alkohol).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	M. G. 86
C	69,8%
H	11,6%

84. Methylhexylketon.



Erstarrt bei -16° ¹¹. *Kp.*₇₆₇ 172—173°¹².

Nachweis. *Semicarbazon*^{12, 13, 14}. *F.* 123°.

p-Nitrophenylhydrazon¹⁵. *F.* 92—93°.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon⁵. Orangegelbe Krystalle. *F.* 77° (aus Alkohol).

Bestimmung nach MESSINGER¹⁶: *M.* 246.

Mikrochemischer Nachweis¹⁷. *Semicarbazon*: kleine Prismen und rhomboidrische Täfelchen.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	M. G. 128
C	75,0%
H	12,5%

¹ FRANKLAND, DUPPA: A. 138, 333 (1866). ² CLARKE: Am. soc. 33, 528 (1911).

³ CIAMICIAN, SILBER: B. 43, 947 (1910). — FOURNIER: Bull. (4) 7, 840 (1910). — FAWORSKI: J. pr. (2) 88, 684 (1913). — DANILOW: Russ. 61, 723 (1929).

⁴ DAKIN: J. biol. chem. 4, 235 (1908). ⁵ ALLEN: Am. soc. 52, 2957 (1930).

⁶ BRADY, BOWMAN: Soc. 119, 899 (1921).

⁷ LUGININ: A. ch. (7) 13, 331 (1898). — HENDERSON, HEILBRON: B. 47, 887 (1914).

⁸ MICHAEL: Am. soc. 41, 417 (1919). — DILTHEY: B. 34, 2123 (1901).

⁹ v. EKENSTEIN, BLANKSMA: Rec. 24, 36 (1905).

¹⁰ BOESE, JONES, MAJOR: Am. soc. 53, 3530 (1931). ¹¹ KRAMERS: Rec. 16, 119 (1897).

¹² HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON: B. 47, 887 (1914).

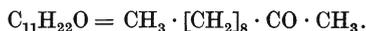
¹³ FOURNIER: Bull. (4) 7, 840 (1910).

¹⁴ MICHAEL: Am. soc. 41, 417 (1919). — MYDDLETON, BARRETT, SEAGER: Am. soc. 52, 4409 (1930).

¹⁵ DAKIN: Am. 44, 46 (1910). ¹⁶ CUCULESCU: Bul. fac. St. Černauți 2, 143 (1928).

¹⁷ GRIEBEL, WEISS: Mik. 5, 159 (1927).

85. Methylonylketon.



Orangeartig riechendes Öl, *F.* 15°¹, *Kp.* 760 225°, *Kp.* 12 105—106°².

Nachweis. *Semicarbazon*^{2, 3, 4, 5}. *F.* 123—124°.

*Oxim*¹. Prismen, *F.* 46—47°⁶.

*p-Nitrophenylhydrazon*⁷. Gelbe Nadeln, *F.* 90—91° (aus Alkohol).

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁸. Orangegelbe Krystalle, *F.* 63° (aus Alkohol).

*Aminoguanidinverbindung*⁹. *F.* 79°. Pikrat, *F.* 148—149°.

Oxydation mit Hypobromit liefert *n-Caprinsäure*⁶.

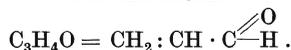
Bestimmung mit 2proz. alkoholischer *Phenylhydrazinlösung*¹⁰, wie bei Citral.
S. 71¹¹.

Nach MESSINGER: *M.* 245.

Mikrochemischer Nachweis¹². *Semicarbazon*, wie bei Methylhexylketon.

$C_{11}H_{22}O$	M. G., 170
C	77,6%
H	12,9%

86. Acrolein.



Stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem, Augen und Schleimhaut heftig angreifendem Geruch¹³, *Kp.* 52,4°¹⁴.

Polymerisiert sich, besonders rasch wenn nicht rein, zu unlöslichem, amorphem Diacryl^{13, 15}.

Nachweis. Mit *Thiophen*¹⁶ und konz. Schwefelsäure karmoisinrot.

(10 ccm) *Nitroprussidnatrium*¹⁷ (1 proz.), 0,5 g Piperazin, Piperidin oder Dimethylamin: enzianblaue Färbung bis 1 : 3000. Mit Ammoniak violett, mit Eisessig blaugrün¹⁸.

Mit *Erweiß*, Nitrit und Salzsäure grün¹⁹.

Mit 1 Tropfen 3proz. *Wasserstoffsperoxyd*, nach 1 Minute mit 5 ccm Salzsäure 1,19 versetzen. Mit 5 ccm 1proz. ätherischer *Phloroglucinlösung* schütteln. Wässrige Schicht tiefrot. Absorptionsband im Gelbgrün²⁰.

*Dimethon*²¹. Prismen, *F.* 192° (vorher Sintern). Sublimiert um 100° in Spießen, die meist Rosetten oder federartige Aggregate bilden. Anhydrid *F.* 162—163°. Sublimiert nicht²².

¹ HALLER, LASSIEUR: C. r. **150**, 1015 (1910).

² HALLER, LASSIEUR: C. r. **151**, 698 (1910).

³ HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON: B. **47**, 887 (1914).

⁴ MICHAEL: Am. soc. **41**, 417 (1919). — MYDDLETON, BARRETT, SEAGER: Am. soc. **52**, 4409 (1930).

⁵ DAKIN: Am. **44**, 47 (1910). — SALWAY: Soc. **111**, 407 (1917).

⁶ Gildemeister, Hoffmann I, 547 (1928).

⁷ DAKIN: Am. **44**, 46 (1910). ⁸ ALLEN: Am. soc. **52**, 2957 (1930).

⁹ THOMS, MANNICH: B. **36**, 2547 (1903). ¹⁰ Schimmel **1913 I**.

¹¹ Schimmel **1912 I**, 65. ¹² CUCULESCU: Bul. fac. St. Cernauți **2**, 143 (1928).

¹³ REDTENBACHER: A. **47**, 120 (1842).

¹⁴ HÜBNER, GEUTHER: A. **114**, 36 (1860). — WÖHLK: J. pr. (2) **61**, 202 (1900).

¹⁵ BRÜHL: B. **12**, 317 (1879). ¹⁶ FEARON: Bioch. J. **12**, 179 (1919).

¹⁷ SANCHEZ: Sem. méd. **33**, 640 (1926). ¹⁸ LEWIN: B. **32**, 3388 (1899).

¹⁹ VOISENET: C. r. **150**, 1614 (1915).

²⁰ POWICK: Ind. eng. ch. **15**, 66 (1923). — PRITZKER: Z. Leb. **54**, 242 (1927) — Hel. **11**, 445 (1928).

²¹ VORLÄNDER: Z. anal. **77**, 241 (1929).

²² KLEIN, LINSER: Pregl-F. 205 (1929).

*Oxydation zu Acrylsäure*¹. Durch die wäßrige Lösung Sauerstoff leiten, mit Silberoxyd behandeln, konzentrieren, acrylsaures Silber analysieren.

*Pyrazolinbildung*². Ätherische Acroleinlösung in kleinen Überschuß von gekühltem, mit Äther überschichtetem Hydrazinhydrat eintropfen, mit Salzsäure übersättigen, Hydrazinchlorhydrat durch fraktionierte Krystallisation entfernen, aus abs. Alkohollösung mit Äther fällen. Pyrazolinchlorhydrat lange, flache, schwertförmige Prismen, *F.* 130°. Die freie Base riecht schwach kakaoartig, *Kp.* 144°.

Bestimmung nach RIPPER: *M.* 451. In Luft: IWANOW: *Arch. Hyg.* 74, 307 (1911). Mit Natriumbisulfit.

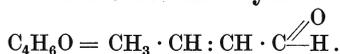
Mikrochemischer Nachweis³. *o*-Nitrophenylhydrazin: goldgelbe, meist stumpfe Nadeln.

p-Nitrophenylhydrazin: rotbraune Sterne und Nadelbüschel⁴.

Dimethon siehe oben und KLEIN, LINSER: *Pregl-F.* 205 (1929).

C ₃ H ₄ O	M. G. 56
C	64,3%
H	7,1%

87. Crotonaldehyd.



Anfangs obstartig, dann stechend riechende Flüssigkeit⁵, *F.* -74,0°⁶, *Kp.* 102,2°⁶. Aus der Bisulfitverbindung nicht regenerierbar⁷.

Nachweis. *Hexaäthylidentetramin*⁸. Wie bei Formaldehyd. Säulen mit 6 H₂O. *F.* 96° (aus Wasser). Bei 100° wasserfrei. *F.* 102°. Sublimierbar. Nur wasserfrei in Äther löslich.

*Oxim*⁹. Prismen, *F.* 119—120°.

*Aldazin*¹⁰. Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen, *F.* 96°.

p-Nitrophenylhydrazon¹¹. *F.* 184—185°.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon¹². Carminrote Nadeln, *F.* 190° (aus Benzol-Petroläther).

*Dimethon*¹³. Längliche Prismen, *F.* 183° (aus Alkohol). Sublimiert bei etwa 135° in flachen, langgestreckten, 6seitigen Tafeln. Meist größere Aggregate. Anhydrid Prismen, *F.* 167° (ab 163° Sinterung). Sublimiert bei 112° in schiefwinkligen Nadeln und (öfters rechtwinkligen) Platten.

Bestimmung nach PONNDORF S. 6.

Mikrochemischer Nachweis⁴. *o*-Nitrophenylhydrazin: goldgelbe Nadeln; *m*-Nitrophenylhydrazin: wurzelartige Verzweigungen; *p*-Nitrophenylhydrazin:

¹ OECHSNER DE CONINCK: *Bull. Ac. roy. Belg.* 1912, 524.

² CURTIUS, WIRSING: *J. pr.* (2) 50, 538 (1894).

³ BEHRENS: *Ch. Ztg.* 27, 1105 (1903).

⁴ GRIEBEL, WEISS: *Mik.* 5, 158 (1927). — GRIEBEL: *Z. Nahr.* 56, 158 (1928).

⁵ KEKULÉ: *A.* 162, 97 (1872).

⁶ TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* 27, 334 (1913).

⁷ LIEBEN, ZEISEL: *M.* 1, 821 (1880).

⁸ WURTZ: *Bull.* (2) 34, 486 (1880). — KUDERNATSCH: *M.* 21, 137 (1900).

⁹ SCHINDLER: *M.* 12, 410 (1891).

¹⁰ HLADÍK: *M.* 24, 438 (1903).

¹¹ WEGSCHEIDER, SPÁTH: *M.* 31, 1024 (1910).

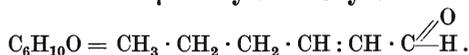
¹² BRADY: *Soc.* 1931, 756.

¹³ NEUMANN: *Diss.* Leipzig 1906. — FRICKE: *Z. physiol.* 116, 137 (1921). — VORLÄNDER: *Z. anal.* 77, 241 (1929). — KLEIN, LINSER: *Pregl-F.* 204 (1929).

schwach gelbe Spindeln. *m*-Nitrobenzhydrazid: sphärische oder zellenartige Kristallfelder. *p*-Nitrobenzhydrazid: sehr feine, gelblichgraue, große Nadelbüschel. — *Dimethon* siehe oben.

C ₄ H ₆ O	M. G. 70
C	68,6%
H	8,6%

88. $\alpha\beta$ -Hexylenaldehyd.



Farbloses, eigentümlich scharf riechendes Öl, *Kp.*₁₇ 47—48° (unter schwacher Zersetzung). Mit Wasserdampf flüchtig¹.

Nachweis. Reaktion von SCHRYVER-RIMINI¹ S. 48. Man läßt Phenylhydrin einwirken und oxydiert dann mit Ferricyankalium und Salzsäure. Schön violettrote Färbung².

p-Nitrophenylhydrazon². Rotbraune Blättchen mit metallischem Oberflächenschimmer. *F.* 137° (aus Alkohol).

m-Nitrobenzhydrazon². Farblose, blätterige Krystalle, *F.* 112—113° (aus Li-groin-Benzol). Mischungsschmelzpunkt mit *m*-Nitrobenzhydrazid (*F.* 112,5°) 90°. Zur Reinigung des Aldehyds geeignet.

*Oxydation*² in wässrig-alkoholischer Lösung mit Silberoxyd liefert $\alpha\beta$ -Hexylen-säure. Flache Nadeln, *F.* 32—33° (aus Petroläther durch Ausfrieren).

89. Mesityloxyd.



Honigartig riechende Flüssigkeit³, *Kp.*₇₅₃ 129—129,5°⁴.

Nachweis. *Semicarbazon*⁵. *F.* 164°.

*Semioxamazon*⁶. Platten, *F.* 163—164° (aus Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazon⁵. *F.* 207°.

*Oxim*⁷. Strahlige Blätter, *F.* 49°. Chlorhydrat, Nadeln, *F.* 123° (u. Zers.). Bromhydrat, *F.* 129° (u. Zers.).

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁸. *F.* 200°, Karmoisinrote Krystalle.

C ₆ H ₁₀ O	M. G. 98
C	73,5%
H	10,2%

90. Methylheptenon.



Nach Amylacetat riechende Flüssigkeit⁹, *Kp.* 173°¹⁰, *Kp.*₁₅ 66°¹¹.

Nachweis. *Semicarbazon*¹². *F.* 136—138° (aus verd. Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazon¹³. Hellgelbe Nadeln, *F.* 103,5—104°.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon. Rotorange Krystalle, *F.* 81°⁸.

¹ CURTIUS, FRANZEN: A. **390**, 99 (1912).

² WILLSTÄTTER, STOLL: Ass. d. Kohlensäure 1918, 390.

³ FITTIG: A. **110**, 34 (1859).

⁴ AUWERS, EISENLOHR: J. pr. (2) **82**, 124 (1910).

⁵ WILSON, HEILBRON: Soc. **103**, 378 (1913).

⁶ WILSON, PICKERING: Soc. **123**, 396 (1923).

⁷ HARRIES, GLEY: B. **32**, 4571 (1899).

⁹ WALLACH: A. **258**, 324 (1890).

¹¹ Schimmel **1912 I**, 173.

¹³ NEUBERG, LEVITE: Bioch. **91**, 257 (1918).

⁸ ALLEN: Am. soc. **52**, 2958 (1930).

¹⁰ PRILESHAJEW: Russ. **43**, 615 (1911).

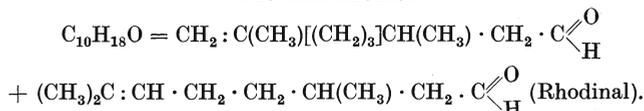
¹² TIEMANN, KRÜGER: B. **28**, 2124 (1895).

Reaktion mit *Hypobromit*¹. 1 Mol allmählich einer gut gekühlten Lösung von 3 Mol Brom in 2 Mol Natronlauge zusetzen. Reaktionsprodukte nach dem Erstarren in ätherischer Lösung mit Lauge schütteln, eindunsten, aus Ligroin umkrystallisieren. Konzentrisch angeordnete, schneeweiße Krystalle, *F.* 98—99°. Zersetzlich.

Trennung von *Citronellal* und *Citral*: TIEMANN: B. **32**, 823 (1899).

C ₈ H ₁₄ O	M. G. 126
C	76,2%
H	11,1%

91. Citronellal.



Melissenartig riechendes Öl, *Kp.* 203—204°, *Kp.*₁₄ 89—91°². Die Natriumbisulfidverbindung wird nur mit konzentrierten Lösungen von Bisulfid und Bicarbonat erhalten (Unterschied von Citral).

Nachweis. *Semicarbazon*³. Blättchen, *F.* 82,5° (aus Ligroin durch Ausfrieren).

*Dimethon*⁴. Dünne, farblose Blättchen, *F.* 77—79° (aus verd. Alkohol). Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid violettbraune Färbung. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Verbindung vom *F.* ca. 173°.

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁵. Gelbe Krystalle, *F.* 78° (aus Alkohol).

*Citronellal-β-naphthocinchoninsäure*⁶. Nadeln, *F.* 225° (aus verd. Alkohol). Chlorhydrat lange, grünelbe Nadeln (aus Alkohol + konz. Salzsäure). Citronellal-β-naphthochinolin: seideglänzende Nadeln, *F.* 53°.

Citronellalhydroxamsäure: *M.* 455. — VELARDI: G. **34 II**, 71 (1904). — CIAMICIAN, SILBER: B. **40**, 2422 (1907).

Überführung in Isopulegon^{7, 8}. Mit der 5fachen Menge 85—90proz. Ameisensäure 12 Stunden auf Eis stehenlassen, in Wasser gießen, mit verdünnter Sodaauslösung waschen, mit alkoholischer Lauge verseifen, destillieren und mit der berechneten Menge Eisessig-Chromsäure das Isopulegol zu Isopulegon oxydieren. *Semicarbazon*, *F.* 173°.

Bestimmung durch Acetylierung⁹. 1 g Öl, 22 g m-Xylol, 40 g Essigsäureanhydrid, 3 g Natriumacetat 9 Stunden kochen. Nach Erkalten mit 50 ccm Wasser 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmen, Xylollösung einmal mit heißem Wasser waschen, mit Natriumsulfat trocknen, filtrieren und in einem aliquoten Teil die Acetylzahl bestimmen.

Methode von BENNET¹⁰ (*S.* 71). Am besten mit Hydroxylaminacetat oder freiem Hydroxylamin. Nach 1/4 Stunde mit 2n-Salzsäure zurücktitrieren. ROWAAN¹¹ empfiehlt als Indicator Bromphenolblau¹². Man neutralisiert mit

¹ TIEMANN, SEMMLER: B. **26**, 2723 (1893).

² TIEMANN, SCHMIDT: B. **29**, 905 (1896). — TIEMANN: B. **32**, 818 (1899). — Gildemeister, Hoffmann I, 518 (1928).

³ TIEMANN, SCHMIDT: B. **30**, 34 (1897).

⁴ VORLÄNDER: Z. anal. **77**, 252 (1929).

⁵ ALLEN, Am. soc. **52**, 2958 (1930).

⁶ DOEBNER: Arch. **232**, 890 (1894).

⁷ SEMMLER: B. **29**, 914 (1896).

⁸ PRINS: Ch. Week. **14**, 627 (1917).

⁹ BOULEZ: Bull. (4) **35**, 419 (1924).

¹⁰ HOLTAPPEL: Perf. Rec. **19**, 210 (1928). — MEYER: D. Parf. Ztg. **14**, 307 (1928). — Schimmel **1928**, 21. — PENFOLD, ARNEMANN: Perf. Rec. **20**, 392 (1929). — WATERMAN, ELSBACH: Rec. **48**, 1087 (1929). — NAVES: Parf. de France **10**, 198 (1932).

¹¹ ROWAAN: Ph. Z. H. **74**, 136 (1933).

¹² 10 ccm Alkohol und 10 Tropfen 0,1proz. Bromphenolblaulösung.

n_{10} -Kalilauge, gibt 20 ccm $n_{1/2}$ alkoholische Kalilauge und unmittelbar danach 20 ccm 5proz. alkoholische Hydroxylaminchlorhydratlösung zu, schüttelt kräftig und läßt 1 Stunde stehen. Dann wird mit $n_{1/2}$ -Salzsäure zurücktitriert. Blinde Probe!

$$\text{Citronellal} = \frac{(b - a) \times n \times 15,4}{g}$$

(b = ccm Salzsäure des Blindversuchs, a = ccm Salzsäure der Probe, n = Normalität der Salzsäure, g = Gewicht der Probe).

Man kann auch¹ in dem oximierten Öl den Stickstoff (nach KJELDAHL) bestimmen und daraus den Citronellalgehalt berechnen.

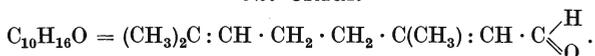
Natriumbisulfitmethode: PARRY: Parfumerie moderne 15, 185 (1922). — TAKENS: Riechstoffind. 3, 134 (1928).

Jodometrische Bestimmung: LAUTENSCHLÄGER: Arch. 256, 86 (1918).

Rhodonometrische Bestimmung: KAUFMANN: Arch. 267, 1 (1929).

$C_{10}H_{16}O$	M. G. 154
C	77,9%
H	11,7%

92. Citral.



Dickflüssiges, intensiv nach Citronen riechendes, schwach gelbliches Öl, $Kp.$ 228—229° (unter geringer Zersetzung)². $Kp_{-15,5}$ 114,6—115,6°³.

Citral a (Geranial)⁴ Kp_{-20} 118—119°. Citral b (Neral)⁴ Kp_{-20} 117—118°.

Citral b riecht süßer und weniger citronenartig als Citral⁵. Durch Schwefeldioxyd wird Citral verharzt. (Verwendung zum Nachweis von Geraniol im Citral⁴.)

Nachweis. Mit *Benzidin* gibt Citral starke Gelbfärbung (Kennzeichnung der Ölzellen in frischer Zitronenschale)^{6,7}.

*Semicarbazone*⁸ (siehe auch S. 72).

Gewöhnliches Citral gibt mit salzsaurem Semicarbazid in wässrigem Pyridin ein gemischtes Semicarbazon, $F.$ 132°. Trennt man die Komponenten mit Natriumbisulfid, so erhält man für Citral a $F.$ 164°, für Citral b $F.$ 171°.

In Eisessig fällt aus dem Rohcitral nur das Semicarbazon, $F.$ 164°.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon⁹. Aus Citral a rotorange Krystalle, $F.$ 108 bis 110° (aus Alkohol). Aus Citral b rotorange Krystalle. $F.$ 96° (aus Alkohol).

β -Naphthylhydrazon¹⁰. $F.$ 122° (aus 96proz. Alkohol).

Citryl- β -naphthocinchoninsäure¹¹. Citronengelbe Blättchen, $F.$ 197° (aus Alkohol). Hält $\frac{1}{2}$ H_2O noch bei 150° gebunden. Chlorhydrat orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwerer löslich als das bei 225° schmelzende Citronellalderivat und so zur Trennung der Aldehyde geeignet.

Citrylidendimethylbarbitursäure¹². Nadeln, $F.$ 101—101,5° (aus Alkohol).

Citrylidencyanessigsäure⁷. Zu 1 Mol Cyanessigsäure (30proz.) fügt man 2 Mol Natriumhydroxyd (30proz.) und schüttelt mit 1 Mol Citral. Beim Ansäuern

¹ RECLAIRE, SPOELSTRA: Perf. Rec. 18, 130 (1927).

² BRAUER in v. RECHENBERG: Einf. u. frakt. Dest., 2. Aufl. 297 (1923). — Gilde-meister, Hoffmann I, 510 (1928).

³ AUWERS, EISENLOHR: J. pr. (2) 84, 14 (1911).

⁴ TIEMANN: B. 32, 113, 117, 120 (1899); 33, 880 (1900).

⁵ VERLEY: Bull. (4) 25, 78 (1919).

⁶ DOEBNER: B. 27, 2026 (1894).

⁷ TIEMANN: B. 31, 3328 (1898).

⁸ HOPPER: J. Roy. Techn. Coll. 2, 52 (1929).

⁹ ALLEN: Am. soc. 52, 2958 (1930). — Für quantitative Bestimmung: FERNANDEZ, SOCIAS, TORRES: An. Españ. 30, 37 (1932).

¹⁰ ROTHENFUSSER: Arch. 245, 370 (1907).

¹¹ VAN ECK: Ph. Week. 60, 1204 (1923).

¹² AKABORI: B. 65, 142 (1932).

fällt das Reaktionsprodukt aus, das nach dem Erstarren aus Benzol umkrystallisiert wird.

Derbe, gelbe Krystalle, *F.* 122° (aus Benzol + Ligroin). Dient zur Trennung von Citral und nichtaldehydischen Ölbestandteilen.

Bestimmung. Nach BENNETT¹. Etwa 10 g Citronenöl werden mit 7 ccm reiner ⁿ/₂-Hydroxylaminlösung und 1 Tropfen Methylorange (0,2proz. in 60proz. Alkohol) geschüttelt, bis die Gelbfärbung 2 Minuten anhält (ca. 15 Minuten). Für die Beurteilung der Farbe dient eine Vergleichslösung mit 1 Tropfen Indicator und geringem Überschuß an Kalilauge.

ccm Hydroxylaminlösung × 1,008 × 0,076 auf % umgerechnet = Citral.

Mit *Bromphenolblau*² arbeitet man folgendermaßen: 20 g 5proz. Hydroxylaminchlorhydratlösung, welche den Indicator enthält und 30 ccm alkoholische 2n-Kalilauge werden bei -10° gemischt und zu 2 g gekühltem Öl gegeben, 15 Minuten kalt gehalten und dann zur Zimmertemperatur erwärmt. Man titriert mit 2n-Salzsäure. Farbenumschlag blau-gelb gut zu erkennen.

Mit *Phenylhydrazin*³. 2 g Öl mit 10 ccm frisch bereiteter 2proz. alkoholischer Phenylhydrazinlösung gemischt. 1 Stunde stehenlassen, dann 20 ccm ⁿ/₁₀-Salzsäure zufügen, gelinde umschwenken. 10 ccm Benzol zusetzen, kräftig im Scheidetrichter durchschütteln. Nach dem Absitzen die saure Schicht (30 ccm) filtrieren. 20 ccm Filtrat mit 10 Tropfen Methylorange 1 : 2000 und ⁿ/₁₀-Kalilauge titrieren und auf 30 ccm umrechnen. Dann blinde Probe. *a* = Verbrauch der Probe, *b* des Leerversuchs an ccm ⁿ/₁₀-Lauge, *s* = g Öl

$$\% \text{ Gehalt Citral} = \frac{(a - b) \cdot 1,52}{s}.$$

Die Methode ist auf ¹/₂% genau.

Sulfitmethode⁴. Namentlich zur Analyse konz. Citronenöle geeignet. Auf 1% genau. 5 ccm Öl im Cassiakölbchen mit ca. 25 ccm frischer 40proz. Lösung von krystallisiertem Natriumsulfit und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung unter häufigem Umschütteln im Wasserbade erwärmen. Frei werdende Lauge durch vorsichtiges Zugeben von 20proz. Essigsäure nahezu neutralisieren (Flüssigkeit muß andauernd rosa bleiben). Nach ¹/₂ Stunde noch etwas Sulfitlösung zugeben. Nach beendeter Umsetzung (keine Zunahme der Rotfärbung mehr) mit Wasser auffüllen und nach Erkalten ablesen.

Bisulfitmethode⁵. 5 ccm Öl im Cassiakölbchen mit 50 ccm 30proz. Kaliummetabisulfitlösung unter dauerndem Schütteln ³/₄ Stunde auf 60° erwärmt halten, dann mit Wasser von 60° auffüllen und ablesen. (Beim Erkalten Krystallabscheidung.)

Bestimmung nach ARDAGH, WILLIAMS: *M.* 460.

Colorimetrische Bestimmung mit m-Phenylendiamin: RIPPETOE, WISE: *Am. J. Pharm.* 83, 558 (1911). — PARKER, HILTER: *Ind. eng. ch.* 10, 608 (1917). — Mit fuchsinschwefliger Säure: MACKAY CHACE: *Am. soc.* 28, 1472 (1906).

Bromometrische und rhodanometrische Bestimmung: KAUFMANN: *Arch.* 267, 1 (1929).

Spektroskopische Bestimmung: BRYLANTS: *Bull. Ac. roy. Belg.* 1907, 955.

¹ BENNETT: *Analyst* 34, 14 (1909); 47, 146 (1922); 52, 693 (1927); 55, 109 (1930). — STILLMAN, REED: *Perf. Rec.* 23, 278 (1932).

² MÜLLER: *Perf. Rec.* 20, 392 (1929).

³ KLEBER: *Am. Perf.* 6, 284 (1911). — Schimmel 1912 I, 65. — PARRY: *Chem. Druggist* 111, 662 (1929). — DODGE: *Am. Perf.* 24, 11 (1929).

⁴ BURGESS: *Analyst* 29, 78 (1904). — BÖCKER: *J. pr.* (2) 89, 202 (1914); 90, 395 (1914).

⁵ Schimmel 1890 II, 12. — KREMERS, BRANDEL: *Pharm. Rev.* 22, 15, 72 (1904). — BLOCH: *Bull. sc. pharm.* 15, 72 (1908). — BÖCKER: *J. pr.* (2) 89, 202 (1914); 90, 395 (1914). — BENNETT, BATEMAN: *Perf. Rec.* 14, 268 (1923). — DODGE: *Am. Perf.* 24, 11 (1929).

Trennung von Citral a (Geranial) und Citral b (Neral). 1. Man läßt Semicarbazidchlorhydrat *ohne* Natriumacetat in Eisessiglösung auf Citral einwirken. Das bei 164° schmelzende Geranialsemicarbazon krystallisiert aus, das Neralderivat (*F.* 171°) wird aus der Mutterlauge gewonnen¹.

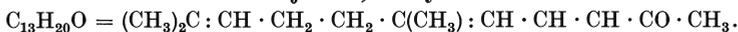
2. Man suspendiert² die normale Natriumdisulfitverbindung des Citrals in Wasser, überschichtet mit Äther und zerlegt partiell mit der halben Menge wasserfreier Soda in der Kälte. Das regenerierte Citral ist *Geranial*.

3. Zur Gewinnung von *Neral* werden 200 g Citral mit 110 g Cyanessigsäure und 80 g Natriumhydroxyd in 600 g Wasser bis zur Lösung geschüttelt, zweimal rasch ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und abdestilliert³.

Mikrochemischer Nachweis⁴. *Semicarbazid*: wenig scharf umrissene Sterne. *p-Nitrobenzhydrazid*: farblose Nadeln und Sterne.

C ₁₀ H ₁₆ O	M. G. 152
C	79,0%
H	10,4%

93. Pseudojonon, Citrylidenaceton.



Hellgelbes, stark lichtbrechendes, dickliches Öl von unausgesprochenem Geruch⁵. *Kp.*₂₃ 167—128°⁶. *Reinigung* über die Hydrosulfonsäureverbindung: TIEMANN: B. **31**, 842 (1898).

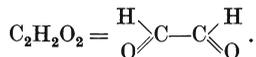
Nachweis. 2,4-Dinitrophenylhydrizon⁷. Tiefrote Krystalle, *F.* 143° (aus Alkohol). *p-Bromphenylhydrizon*^{5, 8}. *F.* 102—104° (aus wenig Ligroin). Sehr zersetzlich.

*Semicarbazon*⁹. Man löst Pseudojonon in möglichst wenig Alkohol und versetzt mit der äquivalenten Menge Semicarbazidchlorhydrat in überschüssigem Natriumacetat. Nach eintägigem Stehen wird aus Alkohol, Benzol und Ligroin umkrystallisiert, bis zum *F.* 142°.

Nachweis durch *Überführen in Jonon*¹⁰. In 3—4 Teile gut gekühlte konz. Schwefelsäure oder 85proz. Phosphorsäure langsam, tropfenweise unter Rühren 1 Teil des Öls fließen lassen. Die Temperatur wird schließlich auf 30° gesteigert. Auf Eis gießen, ausäthern, den Ätherrückstand mit Wasserdampf übertreiben, in Alkohol lösen und etwas mehr als die äquivalente Menge Semicarbazidchlorhydrat und überschüssige wässrige Natriumacetatlösung zugeben. Nach einigen Stunden krystallisiert β -Jononsemicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol charakteristische Prismen bildet. *F.* 148°.

C ₁₃ H ₂₀ O	M. G. 192
C	81,3%
H	10,4%

94. Glyoxal, Diformyl, Äthandial.



Gelbe Prismen oder Krystallfitter, in starker Kälte farblos, *F.* 15°, *Kp.*₇₇₆ 51°¹¹. Die Dämpfe sind smaragdgrün, ebenso wie geschmolzenes Glyoxal, das aber bei niedrigerer Temperatur gelb wird. Polymerisiert sich leicht.

¹ TIEMANN: B. **31**, 3330 (1898); **32**, 115 (1899). ² TIEMANN: B. **32**, 117 (1899).

³ TIEMANN, KERSCHBAUM: B. **33**, 880 (1900). ⁴ GRIEBEL, WEISS: Mik. **5**, 158 (1927).

⁵ Gildemeister, Hoffmann I, 587 (1928). ⁶ AUWERS, EISENLOHR: J. pr. (2) **84**, 66 (1911).

⁷ ALLEN: Am. soc. **52**, 2958 (1930). ⁸ TIEMANN: B. **31**, 846 (1898).

⁹ TIEMANN: B. **31**, 843 (1898).

¹⁰ TIEMANN: B. **31**, 848 (1898). — HIBBERT, CANNON: Am. soc. **46**, 127 (1924).

¹¹ HARRIES, THIEME: B. **40**, 166 (1897).

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* und *Pepton-Salzsäure* blaßviolette, mit Schwefelsäure violettbraune Färbung.

Mit *p-Kresol* in konz. Schwefelsäure je nach der Konzentration rote, violette oder blaue Färbung. Beim Erhitzen mit *α-Naphthylamin* in konz. Schwefelsäure grasgrün, in violettrot übergehend¹.

Mit *Benzidin* gelbliche, in Schwefelsäure blau lösliche Verbindung. Beim Erwärmen mit *Cyankalium* dunkelrote Färbung, später schwarzer, pulveriger Niederschlag².

*Glyoxaldimethon*³. Nadeln, *F.* 186° (korr.). Sublimiert um 165°⁴. Mit Eisessig das Anhydrid, Nadeln, *F.* 224°. Sublimiert bei 106°. Lange flache Prismen⁴.

*Phenylsazon*⁵. Gelbe, feine Blättchen, *F.* 175° (bei raschem Erhitzen), aus Äther. Der Niederschlag erfolgt noch (bei gelindem Erwärmen) in der Verdünnung 1:1000. Glykolaldehyd und Aminoacetaldehyd geben dasselbe Osazon.

*p-Nitrophenylsazon*⁶. *F.* 311° (u. Zers.).

*Diphenylmethandimethyldihydrason*⁷. Gelber Niederschlag, *F.* 280—282°. Nur in heißem Pyridin etwas löslich.

*Glyoxim*⁸. Tafeln, *F.* 178° (aus Wasser). Leicht sublimierbar.

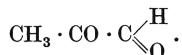
*Thiosemicarbazon*⁹. Astähnlich verzweigte Nadelchen, zersetzt sich über 300°. Fällt quantitativ.

Bestimmung¹⁰. Mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd und überschüssiger Lauge entstehen in wenigen Minuten 2 Mol Ameisensäure, die mit Säure zurücktitriert werden.

Mikrochemischer Nachweis. *Dimethon*: KLEIN, LINSER: Pregel-F. 205 (1929).

$C_2H_2O_2$	M. G. 58
C	41,4%
H	3,4%

95. Methylglyoxal, Brenztraubensäurealdehyd.



Intensiv gelbe, stechend riechende Flüssigkeit. Siedet unter rascher Polymerisation bei 72°. Der Dampf ist gelbgrün¹¹. Durch Destillieren der polymeren Form mit Phosphorperoxyd wird die monomolekulare Form zurückgebildet¹². Flüchtig mit Wasserdampf¹³. Beim Stehen in der Kälte in alkalischer Lösung bildet sich Milchsäure¹⁴.

Nachweis. Mit *Nitroprussidnatrium* und Piperidin (Diäthylamin): violette Färbung, die durch Essigsäure stahlblau wird. Mit Nitroprussidnatrium und Lauge tiefrote Färbung¹⁵.

Disemicarbazon^{13, 16}. Undeutlich krystallines, nur in Lauge lösliches Pulver, *F.* 257—258° unter Braunfärbung.

¹ SIHVONEN: Act. fenn. A **16**, H. 9, 1 (1921).

² Rosenthaler 150 (1923).

³ VORLÄNDER: Z. anal. **77**, 241 (1929).

⁴ KLEIN, LINSER: Pregel-F. 205 (1929).

⁵ E. FISCHER: B. **17**, 575 (1884). — CIAMICIAN, SILBER: B. **46**, 1561 (1913). — SUTO: Bioch. **71**, 173 (1915). — CURTIUS: J. pr. (2) **95**, 222 (1917). — HESS, ÜBRIG: B. **50**, 367 (1917).

⁶ NEUBERG, SCOTT, LACHMANN: Bioch. **24**, 160 (1910). — DAKIN, DUDLEY: J. biol. chem. **15**, 137 (1921).

⁷ BRAUN: B. **41**, 2179 (1908).

⁸ WITTENBERG, V. MEYER: B. **16**, 505 (1883). — ULPANI: G. **42 I**, 250 (1912).

⁹ NEUBERG, NEIMANN: B. **35**, 2054 (1902).

¹⁰ FRIEDEMANN: J. biol. chem. **73**, 331 (1927).

¹¹ MEISENHEIMER: B. **45**, 2639 (1912).

¹² HARRIES, TEMME: B. **40**, 172 (1907).

¹³ HARRIES, TÜRK: B. **38**, 1630 (1905).

¹⁴ DENIS: Am. **38**, 584 (1907).

¹⁵ NEUBERG: Bioch. **71**, 150 (1915).

¹⁶ WOHL, LANGE: B. **41**, 3618 (1908). — KNÖPFER: M. **32**, 766 (1911).

*Phenylsazon*¹. Aus Alkohol Nadeln, *F.* 147—148°, aus Benzol rechteckige Formen, *F.* 143—144°.

p-Nitrophenylsazon². Rote Nadeln, *F.* 302—304° u. Zers. (aus Nitrobenzol und Toluol). Gibt mit Natronlauge und Alkohol tiefblaue Färbung.

2, 4-Dinitrophenylsazon³. Derbe, glitzernde, hellrote Nadeln, *F.* 298° (aus Nitrobenzol). Fällt noch aus äußerst verdünnten Lösungen. Löslich in starker Lauge mit tiefblauer Farbe. Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung: BARRENSCHEEN, DREGUSS: *Bioch.* **233**, 306 (1931). Noch 0,5 g sind bestimmbar. Brenztraubensäure, Acetaldehyd, Glucose, Fructose, Milchsäure, Hexosediphosphat stören nicht.

Trennung von Acetaldehyddinitrophenylhydrazon mit 94proz. Alkohol, vom Brenztraubensäurederivat durch Extraktion des letzteren mit verdünnter Soda⁴.

*Methyltoluchinoxalin*⁵. *F.* 54°, *Kp.* 266—268°. Nur bei Abwesenheit von Nitrosoaceton für Methylglyoxal beweiskräftig.

*Dioxim*⁶. *F.* 157° (aus Wasser). Nickelverbindung^{6, 7} fällt rotviolett, geht rasch beim Erwärmen in die stabile, gelbrote Modifikation über. Anwendung zum Nachweis neben Diacetyl und Trennung von diesem: JOHLIN: *Am. soc.* **37**, 893 (1915).

Dimethon. Farblose, kurze Stäbchen, *F.* 164° (korr.). Aus Alkohol.

Bestimmung nach FISCHLER, BOETTNER⁸. Zu der zu titrierenden Methylglyoxallösung wird eine abgemessene, überschüssige Menge von $\frac{n}{10}$ -Jodkaliumlösung zugefügt. Dann wird zur Erreichung der nötigen starken Hydroxylionenkonzentration eine bestimmte Menge n-NaOH zugesetzt und das Ganze zur quantitativen Bildung des Jodoforms unter vorherigem Umschwenken $\frac{1}{2}$ Stunde stehengelassen. Nun wird mit einer abgemessenen Menge n-Salzsäure, welche die vorher zugesetzte Menge Natronlauge um ca. 25% übertrifft, angesäuert und das überschüssige Jod mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator zurücktitriert. Man erhält so die zur Jodoformbildung verbrauchte Menge Jod. Nun wird unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator die überschüssige Salzsäure zurücktitriert. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,0009 g Methylglyoxal.

Als *Dinitrophenylhydrazon* (gravimetrisch): HENZE, MÜLLER: *Z. physiol.* **214**, 283 (1933).

Colorimetrische Bestimmung mit Arsenphosphorwolframsäure: ARIYAMA: *J. biol. chem.* **77**, 395 (1928).

Bestimmung nach FRIEDEMANN⁹. Mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd entsteht in wenigen Minuten je 1 Mol Essigsäure und Ameisensäure, die durch Rücktitration bestimmt werden.

$C_3H_4O_2$	M. G. 72
C	50,0%
H	5,6%

¹ BÜLOW, HECKING: *B.* **44**, 244 (1911). — KNÖPFER: *M.* **32**, 767 (1911). — NEUBERG, ORTEL: *Bioch.* **55**, 498 (1913). — HEIMROD: *B.* **47**, 346 (1914). — NEUBERG, KOBEL: *Bioch.* **203**, 466 (1928).

² DAKIN, DUDLEY: *J. biol. chem.* **15**, 132 (1913).

³ BÜLOW, SEIDEL: *A.* **439**, 48 (1924). — NEUBERG, KOBEL: *Bioch.* **203**, 466 (1928); **207**, 247 (1929); **210**, 477 (1929). — YAMASAKI: *Bioch.* **218**, 470 (1930).

⁴ SIMON, NEUBERG: *Bioch.* **232**, 481 (1931).

⁵ PECHMANN: *B.* **20**, 2544 (1887). — HINSBERG: *A.* **237**, 368 (1887).

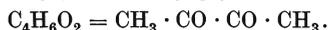
⁶ NEUBERG, SCHEUER: *M.* **54**, 1033 (1929).

⁷ TSHUGAJEW: *Russ.* **42**, 1466 (1910).

⁸ FISCHLER, BOETTNER: *Z. anal.* **74**, 30 (1928). — Siehe auch KUHN, HECKSCHER: *Z. physiol.* **160**, 132 (1926). — HENZE, MÜLLER: *Z. physiol.* **214**, 283 (1933).

⁹ FRIEDEMANN: *J. biol. chem.* **73**, 33 (1927). — RILEY, MORLEY, FRIEND: *Soc.* **1932**, 1875.

96. Diacetyl, Dimethylglyoxal, Butandion.



Gelbgrüne, chinonartig riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen¹. Bedingt hauptsächlich das Aroma der Butter². *F.* —2,4°³, *Kp.*₇₆₀ 87—88°⁴. Gibt mit 2 Mol Orthophosphorsäure ein krystallisiertes Additionsprodukt, das durch Wasser zerlegt wird und zur Reinigung dient⁵.

Nachweis. Unterschichtet man die Lösung in thiophenhaltigem Benzol mit konz. Schwefelsäure, so färbt sich letztere grün⁵.

*Phenylhydrazon*⁶. Gelbliche, glänzende Blättchen, *F.* 133—134° (aus verd. Alkohol, Essigsäure, besonders schön aus Benzol). — Hydrazoxim *F.* 158°.

Phenylsazon^{6,7}. Traubenförmig gruppierte Kryställchen, *F.* 243—134° (aus Eisessig).

*Diacetyldihydrazon*⁸. Feine Nadeln, *F.* 158° (aus Alkohol).

*Trimethylglyoxalin*⁶. Mit konz. Ammoniak bei 100°, Aussalzen mit Kaliumcarbonat, Ausäthern und Reinigen über das Chlorhydrat. Zu Büscheln vereinte Nadeln (aus Alkohol-Äther). Die freie Base krystallisiert aus Äther und Ligroin.

*Dimethylglyoxim*¹. *F.* 245—246° (korr.). Sublimiert leicht.

Komplexe Salze, Dimethylglyoximine^{1,9,10}. Infolge Bildung derartiger Komplexsalze färbt das Dimethylglyoxim Beizen an¹¹.

Kupfersalz. 2 Mol Glyoxim mit 1 Mol Kupferacetat in wässrig-alkoholischer Lösung kurze Zeit erhitzen, heiß filtrieren. Fast schwarze, lebhaft glänzende, prismatische Krystalle, mit dunkelbrauner Farbe löslich.

Nickelsalz. Heiß gesättigte, alkoholische Nickelacetatlösung (1 Mol) mit ebensolcher von Glyoxim (2 Mol) kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmen. Niederschlag mit Alkohol waschen. Lange, dünne Nadelchen mit Metallglanz, hochrot (beim langsamen Erkalten heiß gesättigter Lösungen). Hat keinen Schmelzpunkt, sublimiert aber unzersetzt, namentlich gut im Vakuum von 250° an.

Bestimmung¹². Man fällt mit Hydroxylamincarbonat, Nickelsulfat und Ammoniak unter gelindem Erwärmen das Nickeldioxim oder mit 20proz. Hydroxylaminchlorhydrat, 20proz. Natriumacetat und 10proz. Nickelchlorid in neutraler¹³ oder schwach saurer Lösung bei 80° (1 Stunde Digestion). Für die Filtration haben sich die SCHOTTschen Glasfiltertiegel G 3 5/7 sehr gut bewährt. Man wäscht mit heißem Wasser und trocknet bei 110°. Gewicht des Diacetyls = 0,596 × Gewicht des Niederschlags.

Trennung von Acetylpropionyl: JOHLIN: *Am. soc.* **37**, 892 (1915).

*Trimolekulares Diacetyl*¹⁴ O₂H₁₈C₆. Durch mehrtägige Einwirkung eiskalter Salzsäure auf Diacetyl. Irisierende Prismen, *F.* 105° (aus Wasser oder Ligroin). Spaltbar durch Destillation (*Kp.* 280°).

Nachweis. *Acetylderivat*. Irisierende Krystalle, *F.* 93° (aus Methylalkohol). Semicarbazon *F.* 206° (korr.), aus Wasser.

¹ FITTIG, DAIMLER, KELLER: *A.* **249**, 202 (1888).

² NIEL, KLUYVER, DEX: *Bioch.* **210**, 234 (1930). — SCHMALFUSS: *Öl- u. Fett-Ztg.* **28**, 275 (1931). — *F.P.* 691752 (1929). — *A.P.* 1816800 (1931).

³ OLIVIER: *Bull.* (4) **51**, 99 (1932).

⁴ HENDERSON, HEILBRON: *B.* **47**, 887 (1914).

⁵ SACHS, RÖHMER: *B.* **35**, 3311 (1902).

⁶ PECHMANN: *B.* **21**, 1413 (1888). — Gildemeister, Hoffmann I, 548 (1928).

⁷ BALCOM: *Am. soc.* **39**, 314 (1917).

⁸ CURTIUS: *J. pr.* (2) **44**, 174 (1891).

⁹ BILTZ: *B.* **41**, 1882 (1908).

¹⁰ TSCHUGAJEW: *Z. an.* **46**, 147, 165 (1905).

¹¹ WERNER: *B.* **41**, 1068 (1908).

¹² NIEL: *Bioch.* **187**, 477 (1927); **210**, 234 (1929). — SCHMALFUSS, BARTHMEYER: *Bioch.* **216**, 330 (1929) — *Z. Leb.* **63**, 283 (1932). — TESTONI, CIUSA: *Ann. Chim. appl.* **21**, 147 (1931). — OLIVIER: *Bull.* (4) **51**, 99 (1932).

¹³ JOHLIN: *Am. soc.* **37**, 892 (1915).

¹⁴ DIELS, JOST: *B.* **35**, 3293 (1902).

Semicarbazon. *F.* 238° (aus Alkohol).

Phenylurethan. Durch Erhitzen der Komponenten in trockenem Benzol auf 150°. *F.* 86° (aus Ligroin + Benzol). Hält 1 Mol Krystallbenzol.

p-Nitrophenylhydrazon. Gelbe Krystalle, *F.* 200° (korr.), aus Alkohol.

C ₄ H ₆ O ₂	M. G. 86
C	55,8%
H	7,0%

97. Acetylaceton.

C₅H₈O₂ = CH₃ · CO · CH₂ · CO · CH₃ und desmotrope Formen.

Nach Aceton und Essigsäure riechende Flüssigkeit¹, *Kp.*₇₅₅ 137,5°². Beim Abkühlen in organischen Lösungsmitteln scheidet sich die Enolform ab. *F.* —9°³.

Nachweis. *Eisenchlorid*⁴, intensive Rotfärbung. *o-Phenylendiamin*⁵ in alkoholisch-essigsaurer Lösung starke Violettfärbung.

Kupferacetylaceton^{1, 4}. Blaue Krystalle, leicht mit tiefblauer Farbe in Chloroform löslich. Sublimiert in hellblauen Nadelchen.

*3, 5-Dimethylpyrazol*⁶. Mit Hydrazinhydrat. Blättchen, *F.* 107° (aus Äther, Ligroin, Wasser), *Kp.* 220° (korr.). Silbernitrat-Doppelsalz, lange Nadeln, *F.* 152° (aus Wasser). Pikrat gelbe Nadeln, *F.* 165°^{7, 8}.

Mit *Semicarbazid*⁸ entsteht 3, 5-Dimethylpyrazol-1-carbonsäure, *F.* 111,4 bis 112,4° (aus verd. Alkohol). Silbersalz gibt mit Salzsäure 3, 5-Dimethylpyrazol.

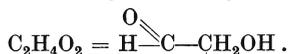
*2, 4-Dinitrophenylhydrazin*⁹. Gibt 1, [2, 4-Dinitrophenyl]-3, 5-dimethylpyrazol. Gelbliche Blättchen, *F.* 122° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* als einbasische Säure mit Poirrierblau¹⁰.

Bromtitration: K. H. MEYER: A. 380, 242 (1911) — M. 325.

C ₅ H ₈ O ₂	M. G. 100
C	60,0%
H	8,0%

98. Glykolaldehyd.



Farblose, schiefe Platten¹¹, *F.* 96—97°¹¹ (aus Pyridin oder reinem Wasser). Schmeckt süß¹². Beim Erhitzen im Vakuum auf 100° entsteht ein gummiartiger Zucker. Hexosan, *F.* 168—170°¹³.

Nachweis. Reaktion von ANGELI-RIMINI: M. 455.

*α-Oxymethylnaphthocinchoninsäure*¹⁴. Krystallpulver, *F.* 255° (aus viel Alkohol).

*Phenylhydrazon*¹⁵. Farblose Schuppen, *F.* ca. 162° (aus Pyridin-Ligroin).

Die *Osazone* sind mit den entsprechenden Derivaten des Glyoxals identisch.

¹ CLAISEN: B. 22, 1010 (1889) — A. 277, 170 (1893).

² JAEGER: Z. an. 101, 85 (1917). — AUWERS: A. 415, 223 (1918). — GUINCHANT: A. ch. (9) 9, 83 (1918).

³ KNORR: B. 44, 2771 (1911).

⁴ COMBES: C. r. 105, 870 (1887).

⁵ THIELE, STEIMMIG: B. 40, 955 (1907).

⁶ ROSENGARTEN: Diss. Jena 1892 — A. 279, 237 (1894).

⁷ ROSENGARTEN: Diss. Jena 1892. — MARCHETTI: G. 22 II, 371 (1892).

⁸ BOUVEAULT: Bull. (3) 19, 77 (1898). — POSNER: B. 34, 3980 (1901).

⁹ BRADY: Soc. 1931, 756. ¹⁰ ASTRUC, MURCO: C. r. 131, 944 (1900).

¹¹ MC CLELAND: Soc. 99, 1829 (1911).

¹² FENTON, JACKSON: Soc. 75, 577 (1899).

¹³ FENTON: Soc. 71, 375 (1897) — Ch. News 80, 177 (1899).

¹⁴ CIUSA: G. 37 II, 538 (1907).

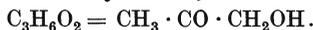
¹⁵ EULER, EULER: B. 39, 50 (1906).

p-Nitrophenylhydrazon¹. Braunrote Nadeln, *F.* 177° (u. Zers.) aus Aceton. In alkoholischer Lauge mit blauer Farbe löslich.

*Dimethon*². Nadeln oder 6seitige Platten, *F.* 237,5° (korr.) unter Gelbfärbung. Aus 50proz. Alkohol. Acetylderivat goldgelbe, lange Blättchen, *F.* 205 bis 206° (korr.) aus stark verdünntem Alkohol.

C ₂ H ₄ O ₂	M. G. 60
C	40,0%
H	6,7%

99. Oxyaceton, Acetol.



Angenehm riechende Flüssigkeit von anfangs süßem, dann brennendem Geschmack³. Erstarrt bei ca. -17°. *Kp.*₇₆₀ 145—146°³, *Kp.*₁₈ 54°⁴. Gibt eine krystallisierte Natriumbisulfidverbindung³.

Nachweis. *Phenylhydrazon*⁵. Vierseitige Säulen, die an der Luft verwittern, *F.* 103° (aus Benzol).

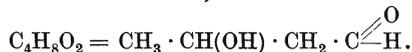
*Oxim*⁶. Prismen, *F.* 71° (korr.) aus Chloroform. Mit Phenylhydrazin: Methylglyoxalosazon.

Die *Osazone* sind identisch mit den entsprechenden Derivaten des Methylglyoxals.

Mit *o*-Nitrobenzaldehyd⁷ und Alkali in der Kälte *Indigo*. Kocht man die sehr verdünnte Lösung wenige Minuten, säuert nach dem Erkalten an, filtriert und übersättigt mit Bicarbonat, so entsteht eine blaue, fluorescierende Lösung, aus der man durch Ausschütteln mit Äther *3-Oxychinaldin* gewinnt. Farblose Nadeln, *F.* 260° (aus Aceton durch Wasser)⁸, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tiefrot. Die alkoholische Lösung fluoresciert nach dem Verdünnen mit Wasser prachtvoll blau.

C ₃ H ₆ O ₂	M. G. 74
C	48,7%
H	8,1%

100. Aldol, Acetaldo.



Dicke Flüssigkeit⁹, *Kp.*₁₉ 80—81°¹⁰, *Kp.*₁₂ 72°¹¹.

Nachweis. Reaktion von ANGELI-RIMINI: *M.* 455. Blaufärbung bis 1 : 1000¹². *p*-Bromphenylhydrazon¹². Anscheinend hexagonale Blättchen, *F.* 127—128° (aus Methyl- oder Äthylalkohol durch Wasser).

*Diphenylmethandimethylhydrazon*¹². Perlmutterglänzende Blättchen, *F.* 117° (aus Chloroform durch Ligroin).

p-Nitrophenylhydrazon¹³. Rötlichgelbe Nadeln, *F.* 110—112° (bei raschem Erhitzen) aus verdünntem Alkohol.

*Dimethon*¹⁴. *F.* 184—186°. Sublimiert bei 145° in Nadeln und Prismen, parallel oder radiär aneinandergelagert. Anhydrid *F.* 126°. Sublimiert bei 85° in

¹ Rosenthaler 184 (1923).

² VORLÄNDER: *Z. anal.* **77**, 254 (1929).

³ KLING: *A. ch.* (8) **5**, 496 (1905).

⁴ NEF: *A.* **335**, 250 (1904).

⁵ PINKUS: *B.* **31**, 36 (1898). — HILDESHEIMER: *B.* **43**, 2804 (1910).

⁶ PILOTY, RUFF: *B.* **30**, 2060 (1897).

⁷ BAUDISCH: *Bioch.* **89**, 279 (1918).

⁸ KÖNIGS, STOCKHAUSEN: *B.* **35**, 2556 (1902).

⁹ WURTZ: *C. r.* **74**, 1362 (1872).

¹⁰ KRAWETZ: *Russ.* **45**, 1452 (1913).

¹¹ KYRIAKIDES: *Am. soc.* **36**, 532 (1914).

¹² NEUBERG, KERP: *Bioch.* **92**, 109 (1918).

¹³ WEGSCHEIDER, SPÄTH: *M.* **31**, 1027 (1910).

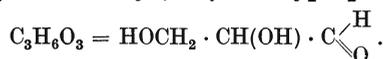
¹⁴ KLEIN, LINSER: *Pregl-F.* 204 (1929).

kleinen, einzelnen Doppelpyramiden. (Sehr charakteristisch!) Dient zum mikrochemischen Nachweis.

*Paraldol*¹ (C₄H₈O₂)₂. Prismen, *F.* 94°. Geht bei der Vakuumdestillation wieder in Aldol über².

C ₄ H ₈ O ₂	M. G. 88
C	54,5%
H	9,1%

101. Glycerinaldehyd, α - β -Dioxypropionaldehyd.



Geschmacklose³, zugespitzte Nadeln oder Prismen, *F.* 142°³ (aus Alkohol + Äther oder aus 40proz. Methylalkohol). Beim Erhitzen tritt intensiver Caramelgeruch auf (WOHL). Gibt die Reaktion von ANGELI-RIMINI⁴ (*M.* 455).

Nachweis. *Methylphenylhydrazon*⁵. Glänzende Plättchen oder prismatische Nadeln, *F.* 120° (aus Benzol-Ligroin).

*Diphenylhydrazon*⁵. Prismatische Nadeln, *F.* 133° (aus Benzol-Ligroin).

p-*Bromphenylosazon*⁵. In essigsaurer Lösung bei 40° erhalten. *F.* 168° (aus Alkohol).

*Phenylosazon*⁵ ebenso dargestellt. Gelbe Blättchen, *F.* 132° (aus Benzol).

p-*Nitrophenylosazon*⁵. Sternförmig angeordnete Nadeln, *F.* 311° (u. Zers.) aus Nitrobenzol und Toluol, am besten Benzonitril.

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁶. Hellgelbe, verfilzte Nadeln und Balken, *F.* 167° (aus 50proz. Methylalkohol). Löslich in alkoholischer Lauge mit blutroter Farbe.

Reaktion mit Phloroglucin^{5, 7}. Wenige Tropfen einer 1/4proz. Lösung geben mit 1/2 ccm kalt gesättigter, wässriger Phloroglucinlösung bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure nach kurzem Eintauchen in heißes Wasser schnell einen weißen, flockigen Niederschlag, bei erheblicher Verdünnung noch milchige Trübung. Bei größeren Mengen perlmutterglänzende Blättchen. Färbt sich gegen 200° orange und ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Wenig löslich in heißem Wasser, etwas mehr in heißem Alkohol. Unterschied von Dioxyaceton, das die Reaktion nicht zeigt.

*Dimethon*⁸. Feine, lange Nadeln und Haarbüschel, *F.* 197,5° (korr.) aus 50proz. Alkohol. Anhydrid gelbliche, lange Nadeln, *F.* 172° (korr.) aus 50proz. Alkohol. Benzoylderivat lange, farblose, derbe Nadeln, *F.* 176,5° (korr.) aus 50proz. Alkohol.

Überführung in Glycerinsäure. WOHL, SCHELLENBERG: B. 55, 1104 (1922). — NEUBERG: Bioch. 228, 261 (1930).

Bestimmung als Methylglyoxal⁹.



Gelingt ebenso, wie für Dioxyaceton angegeben. Andere Zucker (mit Ausnahme der Triosen) stören nicht. Man bestimmt am besten als Methylglyoxal-*p*-Nitrophenylosazon (S. 74).

¹ NOWAK: M. 22, 1142 (1901).

² KOHN: M. 21, 81 (1900).

³ WITZEMANN: Am. soc. 36, 1913 (1914). — Nach WOHL: B. 31, 2395 (1898) soll der Glycerinaldehyd süß schmecken.

⁴ CIUSA: G. 37 II, 543 (1907). — ANGELI, MARCHETTI: Atti Linc. (5) 17 II, 362 (1908).

⁵ WOHL, NEUBERG: B. 33, 3095 (1900).

⁶ NEUBERG, COLLATZ: Bioch. 223, 500 (1930). — NEUBERG: Bioch. 228, 261 (1930).

⁷ WENZEL: M. 34, 1920, 1937 (1913).

⁸ VORLÄNDER: Z. anal. 77, 256 (1929).

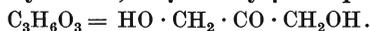
⁹ NEUBERG, FÄRBER, LEVITE, SCHWENK: Bioch. 83, 264 (1917).

Durch Titration mit Brom¹. Zu 5,0 ccm einer 1 proz. Glycerinaldehydlösung werden in Glasstöpselflaschen 20,0 ccm titriertes Bromwasser (etwa n_{10}) gegeben, das 2% Bromkalium enthält. Man läßt 1 Woche im Dunkeln stehen, kühlt dann mit Eiswasser, setzt überschüssige Jodkaliumlösung zu und titriert mit Natriumthiosulfat.

Dioxyaceton verbraucht kein Brom. Die Methode der Titration mit Bromwasser gestattet, Glycerinaldehyd und Dioxyaceton nebeneinander ziemlich genau zu ermitteln, indem man einmal die Menge der 3-Kohlenstoffzucker nach einer reduktionsanalytischen Methode feststellt und dann zwischen den beiden isomeren Triosen die differenzierende Analyse nach dem Bromverfahren ausführt. Ein solches Vorgehen wird auch bei anderen Kohlenhydraten möglich sein, die — in ähnlicher Weise wie Dioxyaceton — sogar gegen Alkalispuren empfindlich sind.

C ₃ H ₆ O ₃	M. G. 90
C	40,0%
H	6,7%

102. Dioxyaceton, α - γ -Dioxy- β -oxopropan.



Krystalle, *F.* 68—75° (aus Aceton). Schmeckt süß und stark kühlend². Polymerisiert sich leicht, u. a. zu einem bei ca. 155° schmelzenden Produkt. Auch das Dioxyaceton vom *F.* 68—75° ist als Dimeres zu betrachten.

Nachweis. Die *Farbenreaktionen* mit konz. Schwefelsäure und Phenolen sind auf die Bildung von Methylglyoxal zurückzuführen. DENIGÈS: C. r. 148, 172, 282, 422 (1909).

Weitere Farbenreaktionen: NEUBERG: Z. physiol. 31, 465 (1900) — Z. Zuck. 51, 271 (1901) — Bioch. 71, 152 (1915).

Die *Natriumdisulfitverbindung*^{2, 3} bildet sternförmig angeordnete Nadelchen (aus 75proz. Alkohol).

*Methylphenylosazon*⁴. Aus konz. Lösungen. Gelbliche Nadeln, *F.* 127—130° (u. Zers.) aus 40proz. Alkohol. In verdünnter, essigsaurer Lösung entsteht ein Osazon, *F.* 146—148°⁵.

Das *Phenylosazon* ist identisch mit dem des Glycerinaldehyds (S. 78).

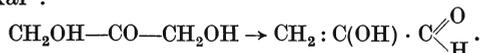
*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁶. Hellgelbe Nadeln, *F.* 163—164° (korr.) aus 50proz. Methylalkohol. Löst sich in alkoholischer Lauge mit tief blutroter Farbe.

2, 4-Dinitrophenylglycerosazon. Rote Balken, zum Teil warzenförmige Aggregate, *F.* 265° (u. Zers.). Aus Pyridin durch Fällen mit Eisessig. Löslich in alkoholischer Lauge mit tiefmethyleneblauer Farbe.

Bestimmung nach BERNHAUER, SCHÖN⁷. Es wird die BERTRANDSche Zuckerbestimmungsmethode benutzt. Die Berechnung kann nach der Tabelle von VIRTANEN, BÄRLUND⁸ oder der folgenden gemacht werden:

Dioxyaceton (Dimolekular) mg	10	20	30	40	54	60	70	80	90	100
Cu. mg	13,55	26,1	40,5	55,7	70,8	85,95	99,7	113,4	127,2	140,9

Als Methylglyoxal⁹.



¹ NEUBERG, COLLATZ: Bioch. 223, 499 (1930).

² PILOTY: B. 30, 3165 (1897). — BERTRAND: A. ch. (8) 3, 253 (1904).

³ BERTRAND: C. r. 126, 984 (1898). — VIRTANEN, BÄRLUND: Bioch. 169, 172 (1926).

⁴ NEUBERG: B. 35, 964 (1902). ⁵ CHICK: Bioch. 40, 481 (1912).

⁶ NEUBERG, COLLATZ: Bioch. 223, 500 (1930).

⁷ BERNHAUER, SCHÖN: Z. physiol. 177, 109 (1928).

⁸ VIRTANEN, BÄRLUND: Bioch. 169, 172 (1926).

⁹ NEUBERG, FÄRBER, LEVITE, SCHWENK: Bioch. 83, 264 (1917).

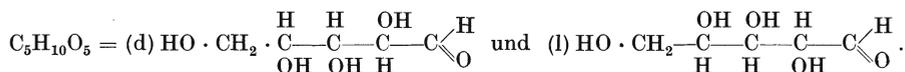
1 g Dioxyaceton wird mit der Mischung von 10 g Wasser und 2 g konz. Schwefelsäure destilliert. Wenn 5 ccm übergegangen sind, läßt man wieder 5 ccm zufließen, destilliert ab, setzt wieder Wasser zu usw., bis einige Tropfen des Destillats mit essigsäurem Phenylhydrazin keine Trübung mehr ergeben. Man verbraucht etwa 75 ccm Wasser. Im Kolben darf sich keine Kohle abscheiden, nur Bräunung auftreten.

Das Destillat wird entweder mit 3 ccm Phenylhydrazin in 3 ccm 60proz. Essigsäure versetzt, wobei nach 12stündigem Stehen 94% Phenyllosazon erhalten werden, oder besser mit der Lösung von 4 g p-Nitrophenylhydrazin in 12 ccm verd. Essigsäure und 12 ccm Alkohol. Man erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Das scharlachrote Osazon wird abgesaugt, erst mit verd. wässerig-alkoholischer Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ist analysenrein. Ausbeute fast quantitativ.

Siehe auch S. 79 (Bestimmung neben Glycerinaldehyd).

$C_3H_6O_3$	M. G. 90
C	40,0%
H	6,7%

103. Arabinose.



Rhombische, prismatische Nadeln¹ (aus Wasser). Weniger süß als Rohrzucker, aber süßer als Galaktose². *F.* 158,5—159,5° (korr.). dl-Form *F.* 163,5—164,5°. Löslich in 2,18 T. Wasser bei 0°, 238 T. 90proz. Alkohol bei 9°. Der racemische Zucker löst sich in 7,37 T. Wasser von 0°, 786 T. 90proz. Alkohol bei 10°³.

Nachweis. *p*-Bromphenylhydrazon⁴. Nadelchen (Besen), *F.* 162° (aus Wasser); Prismen, *F.* 168° (aus 50proz. Alkohol).

*Diphenylhydrazon*⁵. Nadelchen, *F.* 204—205° (aus 96proz. Alkohol). Anwendung zu quantitativen Bestimmungen: NEUBERG, WOHLGEMUTH: *B.* 34, 1749 (1901) — *Z. physiol.* 35, 37 (1902).

α -Benzylphenylhydrazon^{6,7}. Nadelchen, *F.* 174° (korr.) aus 75proz. Alkohol.

β -Naphthylhydrazon⁸. Nadelchen, teilweise zu Besen vereinigt, *F.* 174—175° (aus 96proz. Alkohol).

α -Methylphenylhydrazon⁹. Fast rechteckige, seideglänzende Blättchen, *F.* 165° (aus Wasser).

¹ GROTH, HINTZE: *B.* 6, 615 (1873).

² SCHEIBLER: *B.* 1, 109 (1868). — LIPPMANN: *B.* 17, 2239 (1884).

³ RUFF: *B.* 32, 554 (1899). Über Phosphorpentoxyd getrocknet.

⁴ E. FISCHER, PILOTY: *B.* 24, 4214 (1891). — NAUMANN: Diss. Würzburg 1892. — E. FISCHER: *B.* 27, 2480 (1894). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 156.

⁵ STAHEL: *A.* 258, 242 (1890). — TOLLENS, MAURENBRECHER: *B.* 38, 500 (1905). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 178. — DU MONT, ANDERSON: *Z. physiol.* 211, 100 (1932).

⁶ RUFF, OLLENDORF: *B.* 32, 3236 (1899). — HILGER, ROTHENFUSSER: *B.* 35, 1843 (1902). — HAUERS, TOLLENS: *B.* 36, 3311 (1903). — BROWNE: Diss. Göttingen 1901. — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 167.

⁷ LUDEWIG, ANDERSON: *Z. physiol.* 211, 107 (1932).

⁸ MÜTHER: Diss. Göttingen 1903, 54. — HILGER, ROTHENFUSSER: *B.* 35, 1841 (1902). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 173.

⁹ EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN: *Rec.* 15, 97, 225 (1896). — RUFF, OLLENDORFF: *B.* 32, 3236 (1899). — MÜTHER: Diss. Göttingen 1903. — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 163.

*Benzhydrazid*¹. Dünne, glänzende Blättchen, *F.* 212° (aus Wasser oder 96proz. Alkohol).

*o-Nitrophenylhydrazon*². Orangerote, verfilzte Nadelchen, *F.* 183° (aus Alkohol).

*m-Nitrophenylhydrazon*². Gelbrote, zentrisch gruppierte Nadelchen, *F.* 184° (aus Alkohol).

*p-Nitrophenylhydrazon*². Gelbe Fäden und Besen, *F.* 182° (aus 95proz. Alkohol); goldgelbe, glänzende Blättchen, *F.* 186° (aus Wasser).

*Phenylhydrazon*³. Farblose Nadelchen, *F.* 152—153° (aus Wasser).

*Phenylosazon*⁴. Grünlichgelbe Warzen, aus Nadelchen bestehend, *F.* 165 bis 166° (aus 30proz. Alkohol).

*p-Tolyldhydrazon*⁵. *F.* 160° (aus 96proz. Alkohol).

*p-Brombenzhydrazid*⁶. Silberglänzende, mikroskopische, langgestreckte Kriställchen, *F.* 216° (u. Zers.) aus Alkohol.

p-Bromphenylosazon. *F.* 196—200° (Sintern bei 185°) (aus verd. Alkohol)⁷. Feine citronengelbe Nadelchen. Sechseckige Täfelchen. *F.* 185° (aus verd. Pyridin)⁸.

Trennung⁹. Von *Fructose*. Arabinose mit α -Benzylphenylhydrazin oder *p*-Tolyldhydrazin fällen, im Filtrat *Fructose* als *p*-Bromphenyl-, Phenyl- oder *p*-Nitrophenylosazon nachweisen (S. 89).

Von *Xylose*. Arabinose als α -Benzylphenylhydrazin fällen, nach 24 Stunden Filtrat mit Formaldehyd umsetzen. Xylose durch Xylonsäurereaktion nachweisen (S. 83). Trennung mit Diphenylhydrazin: NEUBERG, WOHLGEMUTH: *Z. physiol.* **35**, 37 (1902).

Von *Rhamnose*. Arabinose als α -Benzylphenylhydrazon, *Rhamnose* im Filtrat nach Freimachen mit α -Methylphenylhydrazin oder *p*-Bromphenylhydrazin (S. 86).

Von *Fucose*. Arabinose als Benzhydrazid, aus dem Filtrat nach Behandlung mit Formaldehyd mit Äthylacetat ausschütteln, *Fucose* als Phenylhydrazon (S. 88).

Von *Glykose*. 1. Arabinose als α -Benzylphenyl- oder Diphenylhydrazon, im Filtrat Alkohol entfernen, mit Phenylhydrazin oder *p*-Nitrophenylhydrazin Glykosazon (S. 89).

2. Arabinose mit *o*-Nitrophenylhydrazin, Formalinbehandlung des Filtrats, *Glykose* als Phenyl-, *p*-Nitrophenylosazon oder als zuckersaures Silber (S. 90).

Von *Mannose*. 1. *Mannose* mit Phenylhydrazin, im Filtrat Arabinose mit α -Methylphenylhydrazin oder Phenylhydrazin (S. 80, 81).

2. Arabinose mit α -Benzyl-, Diphenylhydrazin oder Benzhydrazid, im Filtrat *Mannose* mit Phenylhydrazin (S. 91).

3. Gemisch der *p*-Tolyldhydrazone mit 96proz. Alkohol auskochen, Arabinosehydrazon bleibt in Lösung.

Von *Galaktose*. 1. Arabinose als α -Benzylphenylhydrazon, in dem mit Formaldehyd zerlegten Filtrat *Galaktose* als β -Naphthylhydrazon¹⁰ (S. 93).

¹ SABASEKOW: *Z. Rüb.* **46**, 270 (1896). — DAVIDIS, *B.* **29**, 2308 (1896). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 194.

² EKENSTEIN, BLANKSMA: *Rec.* **24**, 33 (1905). — RECLAIRE: *B.* **41**, 3665 (1908). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 183.

³ CHAVANNE: *C. r.* **134**, 661 (1902). — TANRET: *Bull.* (3) **27**, 392 (1902).

⁴ KILIANI: *B.* **20**, 339 (1887). — E. FISCHER: *B.* **23**, 2114 (1890). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 211.

⁵ VAN DER HAAR: *Rec.* **36**, 346 (1917).

⁶ KAHL: *Diss.* Freiburg 1904.

⁷ NEUBERG: *B.* **32**, 3384 (1899).

⁸ VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 217.

⁹ VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 242ff.

¹⁰ HILGER, ROTHENFUSSER: *B.* **35**, 1843 (1902).

2. Arabinose als Diphenylhydrazon, im Filtrat Galaktose mit α -Methylphenylhydrazin¹ (S. 93).

3. Arabinose mit α -Benzylphenylhydrazin oder Benzhydrazid, im Filtrat Galaktose als Phenyl-o-Tolylosazon oder nach Formaldehydbehandlung als α -Methylphenylhydrazon (S. 93).

Von *Xylose*, *Ribose* und *Lyxose*². Mit Diphenylmethandimethyldihydrazin reagiert Xylose überhaupt nicht, Arabinose gibt ein in heißem Alkohol nahezu unlösliches schleimiges Hydrazon, während die Dihydrzone von Ribose und Lyxose in heißem Alkohol löslich sind, das letztere wesentlich schwerer.

Bestimmung als Furol-Phloroglucid³. Man destilliert die Probe mit 100 ccm Salzsäure 1,06, bis 30 ccm übergegangen sind, füllt in die Kochflasche wieder 30 ccm Salzsäure, destilliert wieder 30 ccm ab und wiederholt dies 9—12mal, bis das Destillat furolfrei ist. Die Destillate versetzt man mit etwa so viel, in etwas Salzsäure gelöstem, reinstem Phloroglucin, als man Arabinose verwendet, und füllt mit Salzsäure auf 400 ccm auf. Man läßt 12 Stunden stehen, prüft mit Anilinacetatpapier, ob alles Furol gefällt ist, sammelt den Niederschlag auf einem Goochtiiegel, trocknet bei ca. 97° und wägt. 0,030 Phloroglucid entsprechen 0,0391 g Arabinose, 0,100 g 0,1161 g Arabinose, 0,200 g 0,2255 g Arabinose, 0,300 g 0,3336 g Arabinose. Ist Glykuronsäure anwesend, so wird sie in einem besonderen Versuche bestimmt (S. 172) und ein entsprechender Abzug gemacht. Methyl-Furolphloroglucid kann mit Alkohol extrahiert werden⁴.

Pyrogallol als Fällungsmittel: HOFFER: Ch. Ztg. 17, 1743 (1893). — *Barbitursäure*: JÄGER, UNGER: B. 36, 1222 (1903). — M. 484. — *Thiobarbitursäure*: M. 484. — *Semioxamazid*: M. 483.

Nach WILLSTÄTTER, SCHUDEL: M. 480. — JUDD: Bioch. J. 14, 255 (1920).

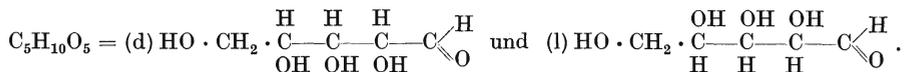
Nach der Pikrinsäurereduktionsmethode. THOMAS, DUTCHER: Am. soc. 46, 1662 (1924).

Nach LAUTENSCHLÄGER: Arch. 256, 90 (1918).

Nach SCHOORL: M. 475.

Nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2030 (1907).

104. Ribose.



Platten, *F.* 87° (aus Alkohol)^{5,6}.

Nachweis. *p*-Bromphenylhydrazon⁷. *F.* 164°, bei raschem Erhitzen 170° (korr.)⁶, 171—172°⁶.

*Diphenylmethandimethyldihydrazon*⁸. Fein krystallines Pulver, *F.* 141—142° (aus Alkohol).

¹ VOTOČEK, VONDRAČEK: B. 36, 4372 (1903).

² BRAUN: B. 46, 3949 (1913).

³ COUNCLER: Ch. Ztg. 18, 967 (1894); 19, 1233 (1895); 21, 2 (1897). — WELBEL, ZEISEL: M. 16, 283 (1895). — KRÜGER, TOLLENS: Z. ang. 9, 40, 194 (1896). — KRÖBER, RIMBACH, TOLLENS: Z. ang. 15, 477, 508 (1902). — GRUND: Z. physiol. 35, 113 (1902). — TOLLENS: B. 36, 261 (1903). — GOODWIN, TOLLENS: B. 37, 318 (1904). — Beilstein, 4. Aufl., 1, 863 (1918).

⁴ ELLET, TOLLENS: B. 38, 492 (1905). — MAYER, TOLLENS: B. 40, 2442 (1907). — FROMHERZ: Z. physiol. 50, 247 (1907).

⁵ LEVENE, JACOBS: B. 42, 1201 (1909). — VAN EKENSTEIN, BLANKSMA: Ch. Week. 6, 373 (1909).

⁶ AUSTIN, HUMOLLER: Am. soc. 54, 4749 (1932).

⁷ VAN EKENSTEIN, BLANKSMA: Ch. Week. 10, 664 (1913).

⁸ v. BRAUN: B. 46, 3949 (1913).

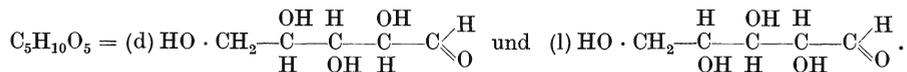
Phenylosazon identisch mit dem Derivat der Arabinose.

*Ribosimin*¹ C₅H₁₁O₄N. Durch Auflösen des Zuckers in methylalkoholischem Ammoniak, *F.* 137—138° (u. Zers.) aus Methylalkohol.

Bestimmung wie Arabinose: GRYNBERG: *Bioch.* **253**, 143 (1932).

C ₅ H ₁₀ O ₅ M. G. 150	
C	40,0%
H	6,7%

105. Xylose.



Alle Formen der Xylose bilden monokline Prismen², die l-Xylose auch Nadeln³. *F.* der d-Xylose 143° (korr.)², l-Xylose 153—154°⁴, dl-Xylose 129—131°. Xylose schmeckt sehr süß.

Nachweis. Außer den den Pentosen gemeinsamen *Farbenreaktionen* zeigt Xylose auch die sonst nur bei Ketosen beobachtete Purpurrotfärbung mit Bromwasserstoff in ätherischer Lösung⁵.

*m-Nitrophenylhydrazon*⁶. Gelbe, glänzende Nadelchen, *F.* 163° (aus Alkohol).

*Phenylosazon*⁷. Feine, citronengelbe Nadelchen, *F.* 163°. In Aceton leicht löslich (Unterschied von Glykosazon). Aus 30proz. Alkohol.

*Benzhydrazid*⁸. Glänzende, massive Kryställchen, *F.* 176° (aus wenig Alkohol). Gut löslich in Pyridin.

*Formalmethylenxylosid*⁹. Xylose und Trioxymethylen werden zusammengeschmolzen und mit 50proz. Schwefelsäure oder 75proz. Phosphorsäure zusammengebracht. Die klare Lösung wird mit Eisstückchen auf niedriger Temperatur erhalten, dann mit Benzol oder Chloroform ausgeschüttelt. *F.* 56—57°. Krystallisiert gut aus Benzol oder Petroläther. Sublimiert leicht.

*Xylonsaures Cadmium-Bromcadmium*¹⁰. 0,2 g der Probe werden in 1 ccm Wasser gelöst, mit 0,5 g Cadmiumcarbonat gemischt und mit 7—8 Tropfen Brom schwach erwärmt, dann 12 Stunden stengelassen, stark eingedampft, mit 4—5 ccm Wasser aufgenommen, filtriert, konzentriert und mit Alkohol versetzt. Der Niederschlag wird mikroskopisch untersucht.

Die Reaktion ist sehr charakteristisch und empfindlich, auch bei Gegenwart anderer Monosen. Spaltungsprodukte der Proteinstoffe können die Abscheidung des Salzes verhindern¹¹. In solchen Fällen empfiehlt sich die Darstellung von *Alkaloidsalzen der Xylonsäure*¹¹.

¹ LEVENE, LA FORGE: *J. biol. chem.* **20**, 440 (1915).

² E. FISCHER, RUFF: *B.* **33**, 2145 (1900). — BERTRAND: *Bull.* (3) **7**, 499 (1892). — WHERRY: *Am. soc.* **40**, 1853 (1918).

³ WHEELER, TOLLENS: *A.* **254**, 309 (1889).

⁴ HÉBERT: *C. r.* **110**, 970 (1890). — Nach E. FISCHER, RUFF hat sie den gleichen *F.* wie die d-Form.

⁵ FENTON, GOSHLING: *Soc.* **73**, 556 (1898); **75**, 423 (1899).

⁶ RECLAIRE: *B.* **41**, 3665 (1908). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 184.

⁷ HÉBERT: *C. r.* **110**, 969 (1890). — BAUER: *J. pr.* (2) **43**, 112 (1891). — ALLEN: *Diss.* Göttingen 1890.

⁸ VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 194.

⁹ EKENSTEIN, *Ac.* Amsterdam **1903**, 659. — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 208.

¹⁰ BERTRAND: *Bull.* (3) **5**, 546, 554 (1890). — WIDTSOE: *Diss.* Göttingen 1899. — WIDTSOE, TOLLENS: *B.* **33**, 132 (1900). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 58.

¹¹ NEUBERG: *B.* **35**, 1470 (1902). — NEF: *A.* **403**, 254 (1914).

Brucinsalz. Aus der Lösung durch Ausschütteln mit Essigester oder Chloroform isoliert. Schöne, zu großen Drusen vereinigte Nadeln oder rhombische Tafeln mit einspringenden Ecken, *F.* 176° (aus abs. Alkohol, von dem es in der Siedehitze ca. 27 T. zur Lösung verlangt).

Cinchoninsalz. Feine Nadeln, *F.* 180° (u. Zers.) aus Alkohol.

Die Xylonsäure wird (unterschiedlich von der Lyxonsäure) durch zwei-basisches Bleiacetat auch in der Wärme nicht gefällt, wohl aber, in der Kälte, durch ammoniakalischen Bleiessig. Voluminöser, flockiger Niederschlag.

Bestimmung als *Furophloroglucid*: *M.* 482 und S. 82.

Nach SCHOORL: *M.* 475.

Mikrochemischer Nachweis¹ mit der Xylonsäurereaktion ist nur dann be-
weisend, wenn boot-(wetzstein-)förmige Krystalle der Bromcadmiumverbindung
erhalten werden. Falls zunächst Nadeln oder Garben entstehen, muß man
wiederholt umkrystallisieren, resp. die wässrige Lösung mit Alkohol, Äther oder
Äthylacetat fällen.

Trennung von Galaktose². 1. Galaktose mit o-Tolyl-, p-Tolyl-, α -Methyl-
phenyl-, p-Nitro- oder p-Bromphenylhydrazin abtrennen, Xylose mit Form-
aldehyd frei machen.

2. Das Gemisch der Phenylsazone mit möglichst wenig 30—40proz. Aceton
behandeln. Das Xylolederivat geht in Lösung.

Von *Fructose*². 1. Fructose mit o-Nitrophenylhydrazin abtrennen, Xylose mit
Formaldehyd isolieren.

2. Trennung mit Phenylhydrazin wie oben.

Von *Rhamnose*². 1. Rhamnose mit p-Tolylhydrazin fällen, aus dem Filtrat
Xylose mit Formaldehyd regenerieren.

2. Rhamnose mit p-Brombenzhydrazid abscheiden, Filtrat behandeln wie
oben.

Von *Fucose*². Fucose mit p-Tolyl-, p-Bromphenyl-, α -Methylphenyl- oder
Diphenylhydrazin abtrennen, im Filtrat wie oben Xylose nachweisen.

Von *Glykose*². 1. Glykose mit p-Nitrophenylhydrazin abtrennen, im Filtrat
Xylose nachweisen.

2. Beide Zucker in Phenylhydrazone verwandeln. Beim Umkrystallisieren
aus 30—40proz. Aceton bleibt das Glykosazon in Lösung.

Von *Mannose*². Mannose als Phenyl-, Tolyl-, o-Nitro- oder p-Bromphenyl-
hydrazon abtrennen. Im Filtrat die Xylose mit Benzaldehyd in Freiheit setzen.

Von *Glykose und Galaktose*³. Die Galaktose wird als α -Methylphenylhydrazon
oder o-Tolylhydrazon abgetrennt, das Filtrat mit Formaldehyd umgesetzt.

Von *Mannose und Galaktose*³. Mannose wird als Phenylhydrazon entfernt,
das Filtrat behandelt wie oben.

Von *Galaktose und Fructose*³. Galaktose wird als α -Methylphenylhydrazon
abgetrennt, das Filtrat wie oben behandelt.

Von *Arabinose und Rhamnose*. Arabinose mit α -Benzylphenylhydrazin ab-
scheiden, Filtrat mit Formaldehyd behandeln, Xylose-Rhamnose wie oben.

Von *Fucose und Glykose*. Fucose als α -Methylphenylhydrazon, Filtrat mit
Formaldehyd behandeln, Xylose-Glykose wie oben.

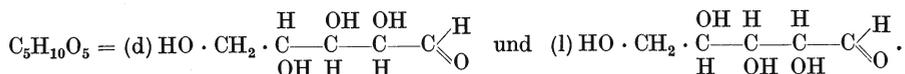
C ₅ H ₁₀ O ₅ M. G. 150	
C	40,0 %
H	6,7 %

¹ S. 83, Anm. 10.

² VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 251ff.

³ VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 285.

106. Lyxose.



Monokline Krystalle, *F.* 106—107°¹ (aus Äther-Alkohol)² (d-Lyxose), *F.* 105°¹ (l-Lyxose). Mischungsschmelzpunkt 95°. Sehr hygroskopisch. Schmeckt sehr süß³.

Nachweis. *Diphenylmethandimethyldihydrizon*⁴. Feinkrystallinisch, *F.* 156° (aus viel heißem Alkohol).

p-*Bromphenylhydrizon*^{5, 6}. d-Form *F.* 161,5° (korr.), l-Form *F.* 157°¹ (aus Wasser).

p-*Nitrophenylhydrizon*¹. Gelbe Krystalle, *F.* 172° (korr.) aus Alkohol.

*Phenylbenzylhydrizon*⁷. Nadeln mit 1 H₂O aus 30proz. Alkohol, *F.* 116°. Wasserfreie Prismen aus abs. Alkohol, *F.* 128°.

*Lyxosimin*⁵. Durch Auflösen des Zuckers in gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak. *F.* 142—143°.

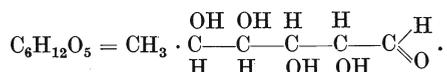
*Methyllyxosid*¹. Bei 2stündigem Erhitzen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol auf 100°. *F.* 80° (aus Essigester).

Das *Phenylosazon* ist identisch mit *Xylosazon*³.

Die *Oxydation*³ mit Bromwasser liefert *Lyxonsäurelacton*. *F.* 113—114°. Prismen (aus Alkohol). *Phenylhydrizid* *F.* 162—163° (aus verd. Alkohol, mit Krystallwasser)^{3, 8}.

C ₅ H ₁₀ O ₅ M. G. 150	
C	40,0%
H	6,7%

107. α-Rhamnose, Isodulcit.



Holoedrische (aus Wasser) oder hemiedrische (aus Alkohol), große, monokline Säulen⁹. Mit 1 Mol Krystallwasser¹⁰. *F.* 93—94°¹¹, bei raschem Erhitzen 105°¹². Die wasserfreie Rhamnose hat *F.* 122—124°¹³. (Aus Aceton.) Schmeckt sehr süß¹⁴, nachträglich schwach bitter¹². Löslich selbst in absolutem Alkohol¹⁵.

Nachweis. *Überführung in Methylfurol*¹⁶. Die beim Destillieren mit Salzsäure 1,06 erhaltene Flüssigkeit (5 ccm) wird mit dem gleichen Volumen Salzsäure 1,19 versetzt, etwas Phloroglucin-Salzsäure (1,06) zugefügt, nach 5 Minuten filtriert und vor dem Spektroskop geprüft. Dunkle Bande zwischen Grün und Blau, neben welcher das Violett zwar verdunkelt ist, aber noch sichtbar bleibt.

¹ VAN EKENSTEIN, BLANKSMA: Ch. Week. **11**, 190 (1914) — Rec. **24**, 36 (1905).

² SACHS: B. **33**, 1800 (1900). ³ WOHL, LIST: B. **30**, 3105 (1897).

⁴ v. BRAUN: B. **46**, 3951 (1913).

⁵ LEVENE, LA FORGE: J. biol. chem. **18**, 325 (1914).

⁶ WEERMAN: Rec. **37**, 31 (1918). — DEULOFEU: Soc. **1930**, 2606.

⁷ RUFF, OLLENDORFF: B. **33**, 1801 (1900).

⁸ E. FISCHER, BROMBERG: B. **29**, 2068 (1896).

⁹ DUFET: Bull. soc. minér. **27**, 146 (1904).

¹⁰ TANRET: Bull. (3) **15**, 350 (1896). — E. FISCHER, TAFEL: B. **20**, 109 (1887).

¹¹ BEREND: B. **11**, 1354 (1878). — WILL: B. **18**, 1317 (1885).

¹² Rosenthaler 195 (1923). ¹³ V. Meyer, Jacobson I, 2, 957 (1913).

¹⁴ LIEBERMANN, HÖRMANN: A. **196**, 323 (1879).

¹⁵ RAYMAN: Bull. (2) **47**, 670 (1887).

¹⁶ OSHIMA, TOLLENS: B. **34**, 1425 (1901).

Man kann auch¹ direkt die Rhamnoselösung beobachten, wenn man einige Tropfen der Lösung vorher mit Salzsäure 1,19 einige Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Es lassen sich so noch 0,44 mg Rhamnose nachweisen, selbst bei Gegenwart der 10fachen Menge Xylose.

*β-Naphthylhydrazon*². Scheidet sich sehr langsam aus. Mikroskopische Tafelchen, *F.* 192—193° (aus 95proz. Alkohol). Leicht löslich in Pyridin.

*p-Nitrophenylhydrazon*². Mikroskopische, orangefarbene, langgestreckte, prismatische Krystalle, *F.* 190—191° (aus 95proz. Alkohol). Leicht löslich in Pyridin.

*p-Tolylhydrazon*³. *F.* 166° (aus 96proz. Alkohol).

*Phenylsazon*⁴. Sternförmig gruppierte, gelbliche Nadelchen, *F.* 185° (u. Zers.) aus Benzol.

*p-Brombenzhydrazid*². Silberglänzende, verfilzte Nadelchen, *F.* 191° (u. Zers.) aus wenig Alkohol.

*p-Bromphenylsazon*². Citronengelbe Krystalle, *F.* 216° (aus viel 90proz. Alkohol).

Phenylhydrazon^{2, 5}. Zarte, farblose Blättchen, *F.* 160° (aus Alkohol durch Äther).

*Überführung in Schleimsäure*⁶. 1 Mol Rhamnose wird mit 2 Mol wässriger Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak versetzt, die Blausäure und dann nach Zusatz der berechneten Menge Lauge das Ammoniak weggekocht, zur Trockne gedampft, die α -Rhamnohexose in 60 ccm Salpetersäure 1,2 aufgenommen und auf $\frac{1}{3}$ eingedampft. Die Schleimsäure (ca. 45,5 T. aus 100 T. wasserfreier Rhamnose) krystallisiert aus.

Bestimmung als Methylfuroolphloroglucid⁷. Wie S. 85. Man trocknet im Wasserstoffstrom bei 110°

0,010 g	Phloroglucid =	0,0266 g	Rhamnose
0,030 g	„	0,0578 g	„
0,050 g	„	0,0879 g	„

Colorimetrische Bestimmung: McCHANCE: *Bioch. J.* **23**, 1172 (1929).

Maßanalytische Bestimmung des Methylfurols mit Jod und Natriumdisulfit: JOLLES: *A.* **351**, 39 (1907).

Mit *Barbitursäure*⁸: *M.* 484. Man setzt das 6fache Gewicht an Barbitursäure (2proz. Lösung in 12proz. Salzsäure) zum Methylfurol. Die Abscheidung wird durch Umrühren beschleunigt.

In 100 ccm 12proz. Salzsäure lösen sich 2,29 mg Methylfurolbarbitursäure. Ist *M* das gesuchte Methylfurol, *B* das Gewicht des Niederschlages, *n* die Zahl Kubikzentimeter der Lösung, so ist

$$M = \frac{1}{2}(B + n \cdot 0,000023).$$

Nach SCHOORL: *M.* 475.

Nach ZEREWITINOFF: *B.* **40**, 2030 (1907).

Trennung⁹ von *Fucose*. Fucose als *p*-Bromphenylhydrazon abscheiden. Nach 24 Stunden Filtrat in Rhamnose-*p*-Bromphenylsazon verwandeln.

¹ Gilt für alle Methylpentosen: ROSENTHALER: *Z. anal.* **48**, 106 (1909).

² VAN DER HAAR, *Monosaccharide* 1920, 147, 174, 184—199, 217.

³ VAN DER HAAR: *Rec.* **36**, 346 (1917).

⁴ E. FISCHER, *ZACH: B.* **45**, 3771 (1912).

⁵ E. FISCHER, *TAFEL: B.* **20**, 2566 (1887). — TANRET: *Bull.* (3) **27**, 392 (1902).

⁶ VOTOČEK, *POTMEŠIL: Bull.* (4) **15**, 634 (1914).

⁷ VOTOČEK: *B.* **30**, 1195 (1897). — ELLETT: *Diss. Göttingen* 1904. — ELLETT, *TOLLENS: B.* **38**, 492 (1905).

⁸ FROMHERZ: *Z. physiol.* **50**, 243 (1907).

⁹ VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 259, 289.

Von *Glykose*. 1. Rhamnose als p-Tolylydrazon abscheiden. Im Filtrat Glykose als Phenylsazon (S. 89).

2. Aus dem Gemisch der Phenylsazone wird durch Krystallisation aus 30- bis 40proz. Aceton das Glykosazon abgetrennt.

Von *Mannose*. 1. Mannose als Phenylhydrazon abgetrennt, die Rhamnose im Filtrat mit Benzaldehyd in Freiheit gesetzt. Bromphenylhydrazon.

2. Trennung des Phenylsazongemisches wie oben.

Von *Galaktose*. Galaktose als o-Tolylydrazon oder α -Methylphenylhydrazon. Filtrat mit Formaldehyd umsetzen. Rhamnose als p-Bromphenylsazon (S. 86).

Von *Fructose*. 1. Fructose als o-Nitrophenylhydrazon. Im Filtrat nach Umsetzung mit Formaldehyd Rhamnose als Phenyl- oder Bromphenylsazon.

2. Aus dem Gemisch der Phenylsazone bleibt beim Kochen mit 30—40proz. Aceton Fructosazon = Glykosazon zurück.

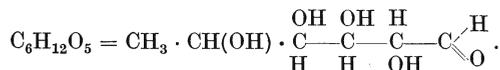
Von *Glykose und Galaktose*. Galaktose als α -Methylphenyl- oder o-Tolylydrazon abgeschieden, Rhamnose und Glykose wie oben getrennt.

Von *Mannose und Galaktose*. Mannose als Phenylhydrazon abgeschieden, Rhamnose und Galaktose wie oben getrennt.

Von *Glykose und Fructose*. Fructose als o-Nitrophenylhydrazon abgeschieden, Rhamnose und Glykose wie oben getrennt.

$C_6H_{12}O_5$	M. G. 164
C	43,9%
H	7,3%

108. Rhodeose.



Süß schmeckende Nadeln¹. *F.* 144°².

Nachweis. p-Bromphenylhydrazon¹. *F.* 184°.

α -Methylphenylhydrazon³. *F.* 182° (aus Alkohol).

Acetylphenylhydrazon¹. *F.* 193°.

Benzylphenylhydrazon¹. *F.* 179°.

Diphenylhydrazon². Fast farblose Nadeln, *F.* 198° (aus Alkohol).

Phenylsazon^{2, 4}. *F.* 178° (u. Zers.).

p-Bromphenylsazon⁵. *F.* 202—204°.

Diphenylmethandimethyldihydrazon⁶. *F.* 218° (aus Pyridin-Alkohol).

*Oxim*⁶. *F.* 188—189° (aus 96proz. Alkohol). Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Tetraacetylrhodeonsäurenitril. Nadelchen, *F.* 177 bis 178° (aus Alkohol).

$C_6H_{12}O_5$	M. G. 164
C	43,9%
H	7,3%

¹ VOTOČEK: Z. Zuck. Böhm. **25**, 302 (1901).

² VOTOČEK: Z. Zuck. Böhm. **24**, 253 (1900).

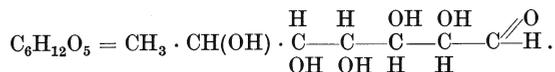
³ VOTOČEK, VONDRÁČEK: B. **37**, 3856 (1904).

⁴ VOTOČEK, KRANZ: B. **44**, 364 (1911).

⁵ VOTOČEK: B. **43**, 482 (1910).

⁶ VOTOČEK: B. **50**, 36 (1917).

109. Fucose.



Mikroskopische Nadeln, *F.* 145° (aus abs. Alkohol)¹.

Nachweis. *p*-Nitrophenylhydrazon². Bräunlichgelbe Täfelchen, *F.* 211° (aus Wasser).

*Benzhydrazid*². Glänzende, prismatische Krystalle, *F.* 177,5° (aus 96proz. Alkohol).

p-Brombenzhydrazid². Mikroskopisch kleine Nadelchen und rhomboedrische Täfelchen, *F.* 209° (aus Alkohol).

p-Tolylhydrazon³. *F.* 169° (aus 96proz. Alkohol).

Phenylsazon^{4, 5}. Bräunliche Krystalle, *F.* 177,5° (aus 96proz. Alkohol). — 0,15 mg Zucker nachweisbar⁶.

p-Bromphenylsazon^{2, 5}. Gelbe Krystalle, *F.* 204° (aus 70proz. Alkohol).

o-Nitrophenylhydrazon². Schwach glänzende, mikroskopisch kleine, flache, prismatische, lange Nadeln, *F.* 187° (aus Alkohol).

m-Nitrophenylhydrazon². Orange, mikroskopisch kleine, lange, prismatische Nadeln, *F.* 204° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenylhydrazon^{2, 7}. Perlmutterglänzende Schuppen oder feine, zentrisch gruppierte Nadelchen, *F.* 178°.

α -Methylphenylhydrazon^{2, 8}. Silberweiße, rechteckige, zusammenhängende Krystalle, *F.* 180° (aus 30proz. Alkohol).

Diphenylhydrazon^{2, 9}. Nadelchen, *F.* 198° (aus 95proz. Alkohol).

β -Naphthylhydrazon². Mikroskopische Nadelchen, *F.* 200—201° (aus 95proz. Alkohol).

*Oxim*¹⁰. *F.* 188—189° (bei raschem Erhitzen). Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Tetraacetylfuconsäurenitril *F.* 177—178° (aus 70proz. Alkohol).

Bestimmung als *Methylfurolphloroglucid* (*M.* 482): MAYER, TOLLENS: B. 40, 2441 (1907). — MAYER: Diss. Göttingen 65 (1907).

Es entsprechen:

0,01	Methylfurolphloroglucid	0,0260	Fucose
0,02	„	0,0489	„
0,03	„	0,0693	„
0,04	„	0,0857	„
0,05	„	0,1029	„

Trennung von *Glykose*¹¹. Das Gemisch der *p*-Tolylhydrazone wird in siedendem 96proz. Alkohol gelöst. Beim Erkalten fällt die Fucoseverbindung aus. Das Filtrat wird mit Formaldehyd behandelt und die Glykose als Phenylsazon nachgewiesen.

Von *Mannose*¹¹. Fructose wird als Diphenylhydrazon abgeschieden. Nach der Formaldehydbehandlung wird die *Glykose* in das Phenylsazon verwandelt.

Von *Galaktose*¹¹. Fucose wird als Diphenylhydrazon oder *p*-Bromphenylhydrazon abgeschieden, Galaktose nach der Formaldehydbehandlung als *o*-Tolylhydrazon.

¹ GÜNTHER, TOLLENS: A. 271, 311 (1892).

² VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 147, 158, 164, 174, 179, 185, 195, 199, 205, 218.

³ VAN DER HAAR: Rec. 36, 346 (1917).

⁴ MAYER: B. 38, 3021 (1905).

⁵ VOTOČEK, ČERVENÝ: B. 48, 659 (1915).

⁶ HERZFELD: Bioch. 242, 251 (1931).

⁷ WIDTSOE, TOLLENS: B. 33, 132 (1900).

⁸ MÜLLER: Diss. Göttingen 1903.

⁹ WIDTSOE: Diss. Göttingen 1889.

¹⁰ VOTOČEK: B. 50, 36 (1917).

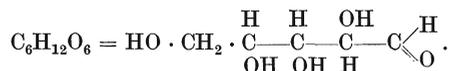
¹¹ VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 263ff.

Von *Fructose*¹. 1. Fucose wird in der Kälte als Phenylhydrazon abgetrennt, Fructose im Filtrat durch Kochen als Osazon.

2. Fucose wird als p-Tolylhydrazon oder Diphenylhydrazon isoliert, nach der Formaldehydbehandlung des Filtrats die Fructose als Phenylsazon.

C ₆ H ₁₂ O ₅	M. G. 164
C	43,9%
H	7,3%

110. Glykose, Dextrose, Traubenzucker.



Monokline Tafeln mit 1 H₂O (aus kaltem Wasser oder verdünntem Alkohol); rhombische Nadeln (aus warmem Wasser oder abs. Alkohol) wasserfrei², *F.* 146°³. Schmeckt ungefähr halb so süß wie Rohrzucker⁴.

Eine Lösung von 18,6211% wasserfreier Glykose zeigt $[\alpha]_D^{20}$ 52,85°⁵.

Enthalten 100 ccm wässriger Lösung *c g* wasserfreie Glykose (im Vakuum gewogen), so ist die Enddrehung $[\alpha]_{5461,4}^{20}$ 62,032 + 0,04257 *c*.

Wenn *p* = Gewichtsprozent: 62,032 + 0,04220 *p* + 0,0001897 *p*².⁶

Nachweis. *Farbenreaktionen*: *M.* 479.

„Die vielen für den Nachweis der Glykose in Betracht kommenden Methoden beruhen nicht auf speziellen Reaktionen der Glykose, sondern auf Reaktionen, die auch von anderen Zuckern, den Zuckern nahestehenden Alkoholen, Aldehyden usw. gezeigt werden. Der positive Ausfall einer solchen Reaktion gilt daher als Glykosenachweis nur unter der Einschränkung, daß die Abwesenheit störender anderer Verbindungen feststeht.“

*Phenylsazon*⁸. Lichtgelbe, lose oder zu Garben vereinigte Nadelchen, *F.* 210° (aus 70proz. Alkohol).

*p-Nitrophenylhydrazon*⁹. Aus 95proz. Alkohol orangegelbe, glänzende Kriställchen, *F.* 190°. Aus Wasser langgestreckte Tafelchen, *F.* 189°. Aus essigsaurer Lösung bräunlichgelbe Nadeln, *F.* 192°.

*p-Brombenzhydrazid*¹⁰. Sehr feine Nadelchen, *F.* 201° (aus Alkohol). Nur in Pyridin leicht löslich.

*p-Bromphenylsazon*¹¹. Feine, citronengelbe Nadelchen, *F.* 215—216° (aus 90proz. Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

*Benzylphenylhydrazon*¹². Lange, dünne Nadelchen, *F.* 163—164° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Nitrophenylsazon*¹³. Rot bis rotbraun. *F.* 252° (aus Pyridin durch Äther). Sehr schwer löslich. Mit Lauge in der Wärme Blaufärbung.

*Thiosemicarbazon*¹⁴. Rhombische Plättchen, *F.* 204° (aus 80proz. Alkohol).

¹ VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 263 ff. ² BECKE: *M.* 10, 232 (1889).

³ SCHMIDT: *A.* 119, 94 (1861). ⁴ v. LIPPMANN: Zuckerarten, 3. Aufl., 264 (1904).

⁵ SOXHLET: *J. pr.* (2) 21, 253 (1880).

⁶ JACKSON: *J. Washingt. Ac. sc.* 6, 530 (1916). ⁷ Beilstein, 4. Aufl., I, 887 (1918).

⁸ E. FISCHER: *B.* 17, 579 (1884); 41, 73 (1908). — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 214.

⁹ EKENSTEIN, BLANKSMA: *Rec.* 22, 434 (1903); 24, 33 (1905). — RECLAIRE: *B.* 41, 3665 (1908). — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 186.

¹⁰ KAHL: *Diss.* Freiburg 1904. — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 199.

¹¹ NEUBERG: *B.* 32, 3384 (1899). — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 218.

¹² HOFFMANN: *A.* 366, 285 (1909). — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 170. — LUDEWIG, ANDERSON: *Z. physiol.* 211, 109 (1932).

¹³ HYDE: *B.* 32, 1810 (1899). — EKENSTEIN, BLANKSMA: *Rec.* 22, 434 (1903). — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 225.

¹⁴ NEUBERG, NEIMANN: *B.* 35, 2055 (1902).

Zuckersäurereaktion¹. Man dampft mit der 12fachen Menge Salpetersäure 1,15 auf ca. 1 ccm ein, verdünnt mit Wasser, dampft wieder zu einem dünnen Sirup ein und wiederholt dies noch zweimal, schließlich wird auf dem Wasserbade unter Rühren zum Sirup eingedampft. Nach 12 Stunden Stehen wird von ausgeschiedener Schleimsäure abgesaugt, mit *etwas* Wasser gewaschen, das Filtrat zur Sirupdicke eingedampft, mit Kaliumcarbonat neutralisiert, wenn nötig filtriert, mit Essigsäure angesäuert. Nach 12 Stunden wird das ausgeschiedene saure zuckersaure Kalium abgepreßt, angefeuchtet und wieder abgepreßt, dann zweimal aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und mit 1proz. Silbernitratlösung gefällt, gewaschen und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet. Ag = 50,86%.

Das saure zuckersaure Kalium bildet dicke Nadeln mit Trapezflächen.

Trennung von Mannose². Die Mannose wird als Phenyl-, p-Tolyl-, p-Bromphenyl- oder o-Nitrophenylhydrazon gefällt, im Filtrat nach Umsetzung mit Formaldehyd die Glykose nachgewiesen. Ist mindestens $\frac{1}{2}$ g derselben vorhanden, so kann sie direkt als zuckersaures Silber erkannt werden.

Von **Galaktose**². Mit o-Tolylhydrazin wird die Galaktose abgetrennt, die Glykose wie oben nachgewiesen. — Oder man vergärt die Glykose und weist die Galaktose als α -Methylphenylhydrazon nach.

Man kann auch die Galaktose als Schleimsäure und im Filtrate (wenn mindestens $\frac{1}{2}$ g Glykose vorhanden ist) letztere als zuckersaures Silber nachweisen.

Endlich kann man Galaktose in essigsaurer Lösung als α -Methylphenylhydrazon und im Filtrat die Glykose als Phenylsazon identifizieren¹.

Von **Fructose**^{2, 3}. Fructose als o-Nitrophenylhydrazon abscheiden, Filtrat mit Formaldehyd umsetzen. Glykose (wenn mindestens $\frac{1}{2}$ g vorliegt) als zuckersaures Silber nachweisen.

Bestimmung durch Reduktion: M. 475.

Neuerdings verwendet SCHOORL⁴ an Stelle der FEHLINGSchen die LUFFSche Lösung (25 g kryst. Kupfersulfat, 50 g Citronensäure + 1 H₂O, 388 Soda + 10 H₂O im Liter).

Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat:	1 ccm	Glykose, Fructose, Invertzucker:	2,4 mg
	5 „		12,2 „
	10 „		25,0 „
	15 „		38,5 „
	20 „		52,0 „
	23 „		62,2 „

Durch **Polarisation**⁵. Enthalten 100 g Lösung p g wasserhaltige Glykose, so ist bei 17° im 200-mm-Rohr:

$$[\alpha]_D = 47,73^\circ + 0,015534p + 0,0003883p^2.$$

Für wasserfreie Glykose:

$$[\alpha]_D = 52,50^\circ + 0,018796p + 0,00051683p^2.$$

Für konzentrierte Lösungen gilt die Formel⁶:

$$p = 0,948\alpha - 0,0032\alpha^2 \text{ bei } 20^\circ.$$

¹ GANS: Diss. Göttingen 1888. — GANS, TOLLENS: A. **249**, 219 (1888). — GANS, TOLLENS, STONE: B. **21**, 2148 (1888). — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 100.

² VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 267ff.

³ EKENSTEIN, BLANKSMA: Rec. **24**, 38 (1905).

⁴ SCHOORL: Ch. Week. **26**, 130 (1929).

⁵ TOLLENS: B. **17**, 2238 (1884). — SOXHLET: J. pr. (2) **21**, 253 (1880).

⁶ LANDOLT: B. **21**, 199 (1888).

Nach WILLSTÄTTER, SCHUDEL¹. Die Hypojoditmethode ist zur Bestimmung der Glykose neben Fructose oder Saccharose ausgezeichnet geeignet. Für die Zuckerbestimmung im Harn ist sie natürlich nicht anwendbar. Die Glykose-lösung wird mit ungefähr dem Doppelten (mit dem Anderthalbfachen bis Vier-fachen) der erforderlichen Menge Jod in $\frac{n}{10}$ -Lösung versetzt; man läßt bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln das Anderthalbfache $\frac{n}{10}$ -Natron-lauge (aus alkoholfreiem Natriumhydroxyd) zutropfen und 12—15 Minuten lang, bei sehr geringer Zuckermenge besser 20 Minuten, stehen. Dann säuert man mit verd. Schwefelsäure schwach an und titriert mit Thiosulfat bei Gegenwart von Stärke zurück.

Bei der Konzentration von 1% Glykose und Mengen von beispielsweise 100 mg war der größte Fehler 0,1 mg, der durchschnittliche betrug einige hundertstel % der Substanz; bei 0,1proz. Glykose und Mengen von 10 mg blieb der Fehler in den einzelnen Bestimmungen unter $1\frac{1}{2}\%$.

Bestimmung mit ammoniakalischer Silberlösung: RUNDLE, CUIR: Techn. 20 (24), 258 (1933). — Colorimetrische Bestimmung: CASTIGLIONI: Ann. Chim. appl. 22, 570 (1932). — HERZFELD: Bioch. 256, 127 (1932).

Nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2030 (1907).

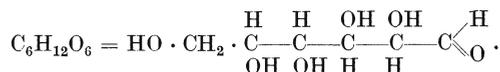
Mikrochemischer Nachweis². Glykose krystallisiert aus Methylalkohol in tri-klinen Zwillingen.

Phenylglykosazon. Gelbe, besenartig verzweigte Nadeln.

Diphenylhydrazon, nach STAHEL³ charakteristisch und zur Auffindung von Glykose neben Fructose geeignet. Kleine, glänzende, prismatische Krystalle, aus Wasser umkrystallisiert seidenglänzende, flache, prismatische Formen⁴, Täfelchen oder zugespitzte Stäbchen³, *F.* 162°.

C ₆ H ₁₂ O ₆	M. G. 180
C	40,0%
H	6,7%

111. Mannose.



Rhombische Prismen⁵. Schmeckt süß⁶. *F.* 132° (aus Alkohol)⁷. Die drei Formen haben den gleichen Schmelzpunkt⁸.

Nachweis. Die Farbenreaktionen sind die der Glykose. *M.* 479. Siehe dazu THOMAS, MATTEI: Bul. soc. št. Cluj 3, 41 (1926). — TASHIRO, TRETZ: J. biol. chem. 87, 307 (1930).

*Phenylhydrazon*⁵. Prismen oder Tafeln, *F.* 199° (u. Zers.) aus 60proz. Alkohol⁹. In Wasser sehr schwer löslich. (Charakteristisch!)

¹ *M.* 480. — Siehe auch VOORHIES, ALVAREDO: Ind. eng. ch. 19, 848 (1927). — BERNHAUER, SCHÖN: Z. physiol. 180, 235 (1929). — ENGLIS, BYER: Ind. eng. ch. An. ed. 2, 121 (1930).

² EMICH: Mikrochemie 1926, 230.

³ STAHEL: A. 258, 245 (1890).

⁴ VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 180.

⁵ E. FISCHER: B. 23, 2118 (1890). — MOHR, Rec. 15, 222 (1896). — DU MONT, ANDERSON: Z. physiol. 211, 100, 106 (1932).

⁶ NEUBERG, MAYER: Z. physiol. 37, 547 (1902/03).

⁷ EKENSTEIN: Rec. 15, 222 (1896).

⁸ EKENSTEIN, BLANKSMA: Ch. Week. 11, 902 (1914).

⁹ VOTOČEK, VONDRÁČEK: B. 37, 3855 (1904). — HOFFMANN: Diss. Hannover 1909. — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 150. — BERGMANN, SCHOTTE: B. 54, 452 (1921).

Phenylosazon = Glykosazon.

p-Bromphenylhydrazon¹. Seidenglänzende Rhomben, *F.* 208° (aus Wasser und aus 50proz. Alkohol).

p-Tolylhydrazon². *F.* 190—191° (aus 96proz. Alkohol.)

α -Methylphenylhydrazon³. Seidenglänzende, fast rechteckige Tafelchen, *F.* 181° (aus 30proz. Alkohol).

o-Nitrophenylhydrazon⁴. Orangerote, verfilzte Nadelchen, *F.* 171° (aus 95proz. Alkohol).

m-Nitrophenylhydrazon⁴. Lichtgelbes Krystallpulver, *F.* 166—167° (aus Alkohol durch Ausfrieren).

p-Nitrophenylhydrazon⁴. Lichtgelbe, kleine, langgestreckte, prismatische Krystalle, *F.* 202° (aus Alkohol).

p-Brombenzhydrazid⁵. Mikroskopische, 3- bis vieleckige Tafelchen, *F.* 198° (aus 95proz. Alkohol).

β -Naphthylhydrazon⁶. Sehr feine Tafelchen, *F.* 186—187° (aus Alkohol).

Thiosemicarbazon⁷. *F.* 187° (aus Methylalkohol + Wasser).

Trennung⁸ von Galaktose. Mannose als Phenylhydrazon, im Filtrat Galaktose als α -Methylphenyl- oder als *o*-Tolylhydrazon. Man kann auch erst die Galaktose mit *o*-Tolylhydrazin und im Filtrat nach Formaldehydbehandlung die Mannose als *p*-Bromphenylhydrazon fällen.

Von *Fructose*. Mannose mit Phenyl-, *p*-Bromphenyl- oder α -Methylphenylhydrazin fällen, Filtrat mit Benzaldehyd umsetzen, *Fructose* als *p*-Bromphenylsazon identifizieren.

Von *Rhamnose*. Man fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen mit ammoniakalischem Bleizucker ausschließlich die Mannose⁹.

Von *Galaktose und Fructose*. Mannose als Phenylhydrazon, Galaktose und *Fructose* nach Benzaldehydbehandlung wie oben.

Bestimmung als Phenylhydrazon¹⁰. 1 g Mannose = 1,5 g Phenylhydrazon. Für verdünntere Lösungen muß eine Korrektur (40 mg zu der gefundenen Hydrazonmenge pro 100 ccm addieren) angebracht werden.

Nach SCHOORL: *M* 475. Ferner BRUHNS: *Zent. Zuck.* **38**, 687 (1930). — POE, KLEMME: *J. biol. chem.* **87**, 7 (1930).

Mikrochemischer Nachweis¹¹. *Phenylhydrazon*. Farblose Blätterbüschel, die lebhaft polarisieren.

$C_6H_{12}O_6$ M. G. 180	
C	40,0%
H	6,7%

¹ NAUMANN: *Diss. Würzburg* 1892. — KÖLLE, *Z. physiol.* **29**, 429 (1900). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 160.

² VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 206.

³ HÖLGER, ROTHENFUSSER: *B.* **35**, 444 (1902). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 155.

⁴ EKENSTEIN, BLANKSMA: *Rec.* **24**, 33 (1905). — RECLAIRE: *B.* **42**, 1424 (1909). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 189.

⁵ KAHL: *Diss. Freiburg* 1904. — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 189.

⁶ HILGER, THAMM: *B.* **36**, 3197 (1903). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 176.

⁷ NEUBERG, NEIMANN: *B.* **35**, 2055 (1902).

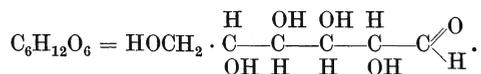
⁸ VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 271. — VOTOČEK, VONDRÁČEK: *B.* **37**, 3855 (1904).

⁹ FEIST: *B.* **33**, 2091 (1900).

¹⁰ BOURQUELOT, HÉRISSEY: *C. r.* **129**, 339 (1899).

¹¹ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 230.

112. Galaktose.



Prismen mit 1 H₂O (aus Wasser)¹, dünne, 6seitige Tafelchen oder Prismen, wasserfrei (aus Methyl- oder Äthylalkohol)², *F.* 118—120° (wasserhaltig)³, 166,3° (korr.) wasserfrei⁴. Schmeckt viel weniger süß als Rohrzucker⁵.

Nachweis. *Oxim*⁵. *F.* 175—176° (aus Wasser).

*o-Tolylylhydrazon*⁶. Glänzende, wollige Nadelchen, *F.* 176° (aus 95proz. Alkohol). Von allen Zuckern gibt nur Galaktose in alkoholischer Lösung ein krystallisierendes *o*-Tolylylhydrazon.

*p-Tolylylhydrazon*⁷. Stäbchen, *F.* 168° (aus Alkohol).

*α-Methylphenylhydrazon*⁸. *F.* 185—187° (aus Wasser; Krystallwasser!), 190—191° (aus Alkohol).

*Benzylphenylhydrazon*⁹. Undeutliche Nadelchen, *F.* 157° (aus Alkohol durch Wasser).

*o-Nitrophenylhydrazon*¹⁰. Lichtrote Nadelchen und Federn, *F.* 177—178° (aus Alkohol beim langsamen Abkühlen).

*m-Nitrophenylhydrazon*¹⁰. Orangegelbe Tafelchen, *F.* 181° (aus 95proz. Alkohol).

*β-Naphthylhydrazon*¹¹. *F.* 189—190° (korr.) aus 96proz. Alkohol.

*p-Nitrophenylhydrazon*¹⁰. Goldgelbe, glänzende Tafelchen, *F.* 197° (aus Wasser). — Gelbe, glänzende, zentrisch gruppierte Nadelchen und Tafelchen, *F.* 194° (aus 95proz. Alkohol).

*Phenylhydrazon*¹². Mikroskopisch kleine Nadelchen, *F.* 158° (aus wenig abs. Alkohol).

*Phenyllosazon*¹³. Goldgelbe Nadelchen, *F.* 184°.

*Benzhydrazid*¹⁴. Prismatische Krystalle, *F.* 193° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Brombenzhydrazid*¹⁵. Prismatische Krystalle, *F.* 216° (u. Zers.).

*Diphenylhydrazon*¹⁶. Breite, flache Prismen, *F.* 157° (aus Wasser).

*Thiosemicarbazon*¹⁷. Lange Nadeln, *F.* 148° (aus 95proz. Alkohol).

*Schleimsäurereaktion*¹⁸. 5 g der Probe werden mit 60 ccm Salpetersäure 1,15 im Wasserbade auf 1/3 Volumen eingedampft, 24 Stunden stehengelassen, dann die ausgeschiedenen Krystalle in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure angesäuert und krystallisieren gelassen. Meist erhält man so mikroskopisch

¹ PASTEUR: C. r. **42**, 348 (1856).

² LIPPMANN: B. **17**, 2239 (1884). — RITTHAUSEN: B. **29**, 899 (1896).

³ FUDAKOWSKI: B. **11**, 1070 (1878).

⁴ BOURQUELOT, HÉRISSEY: C. r. **129**, 230 (1899). — NEUBERG, WOHLGEMUTH: Z. physiol. **36**, 224 (1902). 165,5° (korr.).

⁵ RISCHBLETH: B. **20**, 2674 (1887). — JACOBI: B. **24**, 698 (1891).

⁶ VAN DER HAAR: Rec. **37**, 109, 460 (1921). ⁷ VAN DER HAAR: Rec. **36**, 346 (1920).

⁸ VOTOČEK: Bull. (4) **29**, 460 (1921).

⁹ VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 170. — LUDWIG, ANDERSON: Z. physiol. **211**, 108 (1932).

¹⁰ V. EKENSTEIN, BLANKSMA: Rec. **24**, 33 (1905). — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 190.

¹¹ HILGER, ROTHENFUSSER: B. **35**, 1842 (1902). ¹² E. FISCHER: B. **26**, 821 (1887).

¹³ LEVENE, LAFORGE: J. biol. chem. **20**, 430 (1915). — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 214. — E. FISCHER, TAFEL: B. **20**, 3390 (1887). 196—197°.

¹⁴ SUBASCHOW: Z. Rüb. **46**, 270 (1896). ¹⁵ KAHL: Diss. Freiburg 1904.

¹⁶ STAHEL: A. **258**, 246 (1890). ¹⁷ NEUBERG, NEIMANN: B. **35**, 2056 (1902).

¹⁸ KENT: Diss. Göttingen 1884, 20. — TOLLENS: A. **232**, 186 (1886). — FERNAU: Z. physiol. **60**, 284 (1909). — VAN DER HAAR: Bioch. **81**, 263 (1917). — Ausbeute ca. 75%: KENT, TOLLENS: A. **227**, 224, 227 (1885).

kleine Prismen, die schief abgeschnitten sind, aber so wenig, daß sie rechteckig erscheinen. Auch kommt es vor, daß eine der Ecken, oder zwei entgegengesetzte, abgestumpft sind.

Ist die Krystallisation (aus unreinem Medium) undeutlich, so neutralisiert man mit Ammoniak und setzt Thalliumnitrat zu. Das Thalliumsalz bildet rechteckige Stäbchen (Prismen).

Bestimmung nach WILLSTÄTTER, SCHUDEL: *M.* 480. — **BAKER, HULTON:** *Bioch. J.* 14, 754 (1920).

Durch *Polarisation*¹. 1 Kreisgrad Rechtsdrehung zeigt im 200-mm-Rohr bei reiner Galaktose 0,617 g in 100 ccm an. — Siehe hierzu LIPPMANN: *Zuckerarten*, 3. Aufl., 761 (1904).

Bestimmung des *Brechungsvermögens*². Dieses beträgt bei 17,5° für 1—20% Galaktose:

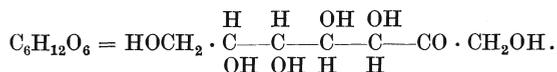
0	1,33300	7	1,34366	14	1,35416
1	1,33449	8	1,34490	15	1,35575
2	1,33582	9	1,34611	16	1,35732
3	1,33726	10	1,34792	17	1,35889
4	1,33873	11	1,34943	18	1,36050
5	1,34027	12	1,35098	19	1,36210
6	1,34182	13	1,35257	20	1,36369

Trennung von Fructose³. Galaktose wird als α -Methylphenylhydrazon abgeschieden, das Filtrat mit salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und Natriumacetat erhitzt.

Mikrobestimmung nach WILLSTÄTTER, SCHUDEL. MACLEOD, ROBINSON: *Bioch. J.* 23, 517 (1930).

C ₆ H ₁₂ O ₆ M. G. 180	
C	40,0%
H	6,7%

113. Fructose, Lävulose, Fruchtzucker.



Mikroskopisch kleine Nadeln mit $\frac{1}{2}$ H₂O (aus Wasser)⁴, wasserfreie, rhombische Prismen (aus abs. Alkohol⁵ oder aus abs. Methylalkohol durch Äther⁶), *F.* 102—104°⁷. Schmeckt ebenso süß wie Rohrzucker⁸. Enddrehung —92,0°⁹.

Nachweis. Ketosenreaktion von IHL¹⁰. 50 mg Zucker in 1 ccm Wasser mit 0,5 ccm 20proz. Salzsäure im siedenden Wasserbade 5 Minuten erhitzen, evtl. noch weitere 5 Minuten. Starke Blaufärbung. Farbstoff in Amylalkohol löslich.

o- und *m*-Dinitrobenzol¹¹ geben mit alkalischer Fructoselösung unbeständige Violettfärbung.

Fructose wird beim 7stündigen Erhitzen mit 5n-Salzsäure im siedenden Wasserbade vollkommen zerstört, während Glykose nur ganz wenig angegriffen

¹ TOLLENS: *Abderhaldens Handb. d. bioch. Arb.* II, 147 (1910).

² STOLLE: *Z. Ver. D. Zuck.* 51, 335 (1901).

³ RUFF, OLLENDORFF: *B.* 32, 3234 (1899).

⁵ SCHUSTER: *M.* 8, 555 (1887).

⁷ HUDSON, BRAUNS: *Am. soc.* 38, 1222 (1916).

⁸ DUBRUNFAUT: *Bull.* (2) 13, 351 (1871).

⁹ HUDSON, YANOVSKY: *Am. soc.* 39, 1024 (1917).

¹⁰ IHL: *Ch. Ztg.* 9, 451 (1885). — JOLLES: *B. d. pharm. Ges.* 19, 484 (1909). — RASMUSSEN: *B. d. pharm. Ges.* 23, 379 (1913). — RADLBERGER: *Öst. Z. Zuck. Landw.* 44, 261 (1915). — VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 98. — KRUISHEER: *Rec.* 51, 273 (1932).

¹¹ CHAVASSIEU, MOREL: *C. r.* 143, 966 (1906). — JOACHIMOGLU: *Bioch.* 70, 98 (1915).

wird¹. Umgekehrt werden Aldosen durch alkalisches Hypojodit in der Kälte (2 Stunden) zerstört, dagegen Ketosen nur wenig angegriffen².

Reaktion von SELIWANOW: *M.* 478. — *OFNER*: *Ch. Ztg.* 53, 682 (1929).

*Cyanhydrin*³. Monokline Tafeln, *F.* 117° (u. Zers.) aus Wasser.

*o-Nitrophenylhydrazon*⁴. Citronengelbe, dünne, verfilzte Nadelchen, *F.* 162° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Nitrophenylhydrazon*⁴. Gelbe, prismatische Nadeln, *F.* 180—181° (aus Alkohol).

Die *Osazone* sind mit den Glykosazonen identisch, doch werden einige Osazone nur von der Fructose geliefert.

α -*Methylphenylosazon*⁵. Blättchen, *F.* 161—162° (aus 10proz. Alkohol durch Ausfrieren).

α -*Benzylphenylosazon*⁵. Lichtgelbe Krystalle, *F.* 190° (aus 60proz. Alkohol).

β -*Naphthylhydrazon*⁶. Gelbliche Nadeln, *F.* 162° (aus Chloroform oder Benzol).

*Tetrabenzoat*⁷. Nach der Pyridinmethode bei -10° in Chloroform. Derbe Prismen oder zu Drusen vereinigte Büschel, *F.* 174—175° (aus Alkohol).

Bestimmung durch Titration nach *SCHOORL*: *Ch. Week.* 26, 130 (1929). — *M.* 475. Siehe unter Glykose.

Mittels der Reaktion von *IHL. PINOFF, GUDE*: *Ch. Ztg.* 38, 625 (1914). — *STEINBERG, ELBERG*: *Klin. Woch.* 4, Nr 50 (1925). — *CREVELD*: *Nederl. Tijd. Geneesk.* 70 II, 2779 (1927). — *CONLEY*: *Proc. soc. exp. Biol. Med.* 26, 248 (1928). — *RADT*: *Bioch.* 198, 195 (1928).

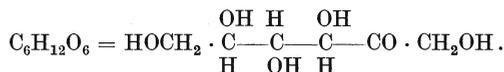
*Mikrochemischer Nachweis*⁸. *Cyanhydrin*. Tafelförmig entwickelte Kombinationen des monoklinen Systems. Auf den größten Flächen kann im konvergenten, polarisierten Lichte das Interferenzbild einer optischen Achse exzentrisch aber in symmetrischer Lage zur Erscheinung gebracht werden.

Mikrobestimmung mittels der Reaktion von *IHL. DISCHE*: *Mik.* 7, 49 (1929).

Neben Aldosen und Saccharose: *FISCHL*: *Diss. Prag* 1933 — *Ch. Ztg.* 57, Mai 1933.

$C_6H_{12}O_6$	M. G. 180
C	40,0%
H	6,7%

114. Sorbose.



Harte, rhombische Krystalle⁹, *F.* 165°¹⁰. Schmeckt so süß wie Rohrzucker¹¹.

Nachweis. Beim Erwärmen mit 10proz. *Diphenylamin* Blaufärbung¹².

¹ *SIEBEN*: *Z. Ver. D. Zuck.* 34, 868 (1884). — *WIECHMANN*: *Z. Ver. D. Zuck.* 41, 727 (1891). — *LUCIUS*: *Z. Nahr.* 38, 177 (1919); 46, 94 (1923).

² *KOLTHOFF*: *Ch. Week.* 19, 1 (1922) — *Ch. Ztg.* 46 II, 396 (1922).

³ *KILIANI*: *B.* 19, 221 (1886). — *E. FISCHER, TAFEL*: *B.* 20, 2570 (1887).

⁴ *V. EKENSTEIN, BLANKSMA*: *Rec.* 24, 33 (1905). — *RECLAIRE*: *B.* 41, 3665 (1908). — *VAN DER HAAR*: *Monosaccharide* 1920, 192.

⁵ *NEUBERG*: *B.* 35, 960 (1902) — *Z. physiol.* 36, 231 (1903). — *Ost*: *Z. ang.* 18, 1173 (1905). — *OFNER*: *M.* 26, 1170 (1905).

⁶ *HILGER, ROTHENFUSSER*: *B.* 35, 4445 (1902).

⁷ *BRIGL, SCHINLE*: *B.* 66, 327 (1933).

⁸ *HAUSHOFER*: *B.* 19, 222 (1886).

⁹ *BERTHELOT*: *A.* 83, 55 (1852). — *VAN LIER*: *Rec.* 19, 6 (1900).

¹⁰ *V. EKENSTEIN, BLANKSMA*: *Rec.* 27, 4 (1908).

¹¹ *PELOUZE*: *A.* 83, 50 (1852).

¹² *RASMUSSEN*: *B. d. pharm. Ges.* 23, 379 (1913).

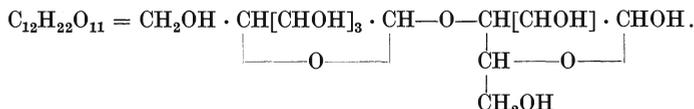
*Phenylosazon*¹. *F.* 164°. Racemische Form *F.* 169—170° (u. Zers.)². Identisch mit dem Osazon der Glucose und Jdöse^{1,3}.

*p-Bromphenylosazon*⁴. Hellgelbe Nadelchen, *F.* 181° (aus Alkohol). Identisch mit dem Gulosederivat.

*Methylsorbid*⁵. Dicke Tafeln, *F.* 120—122° (aus Aceton).

C ₆ H ₁₂ O ₆ M. G. 180	
C	40,0%
H	6,7%

115. Maltose.



Feine Nadeln mit 1 H₂O, das bei 100° entweicht, *F.* 160—165° (Hydrat) aus Wasser oder verd. Alkohol. Reduziert FEHLINGSche Lösung⁶.

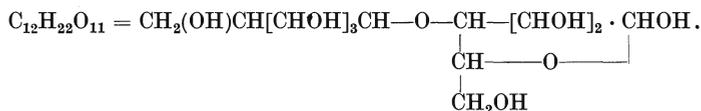
Nachweis. *Phenylosazon*⁷. Hellgelbe Nadeln, *F.* 208° (korr.) aus Wasser.

Bestimmung durch Polarisation. MEISEL: J. pr. (2) **25**, 120 (1880).

Nach SCHOORL⁸. Verbrauch an ⁿ/₁₀-Thiosulfat:

1 ccm =	3,9 mg	Maltose
5 „ =	19,6 „	„
10 „ =	39,5 „	„
15 „ =	59,8 „	„
20 „ =	80,9 „	„
23 „ =	94,6 „	„

116. Lactose, Milchzucker.



Rhombische Krystalle⁹ mit 1 H₂O, das bei 125° entweicht¹⁰, *F.* 203,5°¹¹ (bei raschem Erhitzen). Schmeckt schwach süß. Oberhalb 95° kristallisiert die Lactose wasserfrei^{10,12}.

Prüfung. D.A.B. VI, 594 (1926).

Nachweis. *β-Naphthylhydrason*¹³. Bräunliche Nadeln, *F.* 203°.

*α-Benzylphenylhydrason*¹⁴. Schneeweiße, verfilzte Nadeln. *F.* 164—166° (u. Zers.) aus verd. Alkohol.

*Phenylosazon*⁷. Gelbe, kugelige Aggregate, *F.* 203° (korr.; u. Zers.)¹⁵ aus 50proz. Alkohol.

¹ LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN: Rec. **19**, 1 (1900).

² SCHMITZ: B. **46**, 2334 (1913).

³ E. FISCHER: B. **20**, 827 (1887). — E. FISCHER, FAY: B. **28**, 1982 (1895).

⁴ NEUBERG, HEYMANN: Beitr. Physiol. Path. **2**, 201 (1902).

⁵ E. FISCHER: B. **28**, 1159 (1895).

⁶ SULLIVAN: J. **1874**, 884.

⁷ E. FISCHER: B. **41**, 76 (1908).

⁸ SCHOORL: Ch. Week. **26**, 130 (1929).

⁹ SCHABUS: J. **1854**, 620.

¹⁰ V. Meyer, Jacobson I, **2**, 1013 (1913).

¹¹ LIEBEN: J. **1856**, 646.

¹² TANRET: Bull. (3) **15**, 354 (1896); **33**, 343, 348 (1905).

¹³ Rosenthaler 225 (1923).

¹⁴ HOFMANN: A. **366**, 404 (1909).

¹⁵ Schmelzpunktsende erst bei 213—215° (korr.): NEUBERG, SANÉYOSHI: Bioch. **36**, 49 (1911).

*4-Nitrophenylosazon*¹. Rotes Pulver, *F.* 258° (u. Zers.) aus Pyridin durch Äther. Alkalische Lösung dunkelblau.

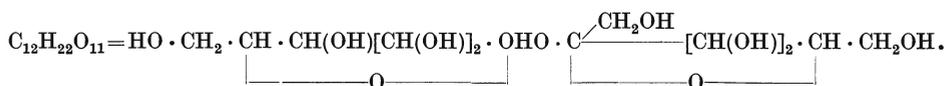
Bestimmung mit Permanganat. KÖNIG, SCHOLL: *Bioch.* **35**, 176 (1911).

Nach SCHOORL². Verbrauch an $n/_{10}$ -Thiosulfat:

1 ccm =	3,6 mg	Lactose
5 „ =	18,4 „	„
10 „ =	37,0 „	„
15 „ =	56,0 „	„
20 „ =	75,7 „	„
23 „ =	88,0 „	„

C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ M. G. 342	
C	42,1%
H	6,4%

117. Saccharose, Rohrzucker.



Monokline, flächenreiche Krystalle, *F.* ca. 180°³ (aus Wasser oder verd. Alkohol)⁴.

Prüfung. D.A.B. VI, 592 (1926).

Nachweis. Erst nach der Inversion wird FEHLINGSche Lösung reduziert.

Verbindung mit Kupfersulfat⁵ C₁₂H₂₂O₁₁ · CuSO₄ · 4 H₂O. Hellblaue, mikroskopisch kleine Nadeln, löslich in 6 Teilen Wasser bei 16°, fällt aus kalt gesättigten Lösungen erst nach einigen Stunden.

Bestimmung. Man verwendet fast ausschließlich die *Polarimetrie*.

Enthalten 100 ccm der wässerigen Lösung bei 20° c g Zucker, so ist

$$[\alpha]_D = 66,67 - 0,0095 c \text{ } ^\circ.$$

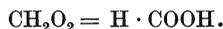
Durch *Oxydation* mit Chromsäure: WECHSLER: *Öst.-Ung. Z. Zuck.* **40**, 683 (1912).

Colorimetrische Bestimmung: CASTIGLIONI: *Ann. Chim. appl.* **22**, 570 (1932).

Nach ZEREWITINOFF: *B.* **40**, 2030 (1907).

C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ M. G. 342	
C	42,1%
H	6,4%

118. Ameisensäure.



Schwach Nebel bildende Flüssigkeit. Riecht stechend. Wirkt stark ätzend auf die Haut. *F.* 8,4°⁷. *Kp.*₇₆₀ 100,8°⁸, *Kp.*₁₂₀ 50°⁹. Säure mit 22,5% Wasser hat den konstanten *Kp.*₇₆₀ 107,10°¹⁰.

Prüfung. D.A.B. VI, 18 (1926).

¹ HYDE: *B.* **32**, 1816 (1899).

² SCHOORL: *Ch. Week.* **26**, 130 (1929).

³ V. Meyer, Jacobson I, 2, 1006 (1913).

⁴ JOULE, PLAYFAIRE: *J.* **1847/8**, 59.

⁵ BARRESWIL: *J. pharm. chim.* (3) **7**, 29 (1848). — PICTET: *Hel.* **16**, 145 (1933).

⁶ LANDOLT: *B.* **21**, 197 (1918).

⁷ TURNER, POLLARD: *Soc.* **105**, 1761 (1914). — KENDALL: *Am. soc.* **36**, 1228 (1914). — EWINS: *Soc.* **105**, 353 (1914).

⁸ ZANDER: *A.* **224**, 57 (1884).

⁹ GARNER, SAXTON, PARKER: *Am.* **46**, 238 (1911).

¹⁰ ROSCOE: *A.* **125**, 320 (1863). — KREMANN: *M.* **28**, 893 (1907).

Spezifisches Gewicht wässriger Ameisensäure: RICHARDSON, ALLAIRE: Am. 59, 150 (1897). — LOWRY: Soc. 105, 91 (1914).

Nachweis. Konz. Schwefelsäure¹ bewirkt Zerfall unter Bildung von Kohlenoxyd, das durch Fixieren an Kupferchlorür in Kochsalzlösung und mittels Palladiumchlorür nachgewiesen werden kann. HOTTENROTH² vermischt die Ameisensäure mit Essigsäureanhydrid und fügt einen Tropfen konz. Schwefelsäure zu. Das entweichende Kohlenoxyd wird entzündet. Siehe ferner SULZER: Z. ang. 25, 1273 (1912).

Durch Reduktion in schwach saurer Lösung mit *Magnesium*³ entsteht Formaldehyd, der nach S. 47 nachgewiesen wird. 0,5 mg in 10 ccm sind noch zu erkennen.

Kupfer- und *Eisensalz* sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich⁴.

Die Lösung des *Silber-* und *Mercurisalzes* wird beim Erwärmen unter Kohlendioxydentwicklung und Schwärzung zersetzt⁵.

*p-Nitrobenzylester*⁶. F. 31° (aus 50proz. Alkohol).

*p-Phenylphenacyl ester*⁷. F. 74° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Chlorphenacyl ester*⁸. Platten, F. 128,0° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Bromphenacyl ester*⁸. Platten, F. 135,2° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Jodphenacyl ester*⁸. Platten, F. 163,0° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise mit Phenolphthalein oder Methylrot. 1 ccm n-Lauge = 0,04602 g Ameisensäure⁹.

*Kalomelmethode*¹⁰. Die Probe mit mindestens dem 15fachen der Ameisensäuremenge¹¹ an Sublimatlösung und dann tropfenweise mit *reiner* Natronlauge versetzen, bis Opalescenz sichtbar wird. (Konzentration des Sublimats in dem Reaktionsgemisch mindestens 0,01%.) Etwa 10 ccm gesättigter, reiner Natriumacetatlösung zugeben und 2 Stunden im kochenden Wasserbad stehenlassen. Niederschlag abfiltrieren, gut auswaschen, mit Salzsäure stark ansäuern und überschüssige Bromatbromidlösung zusetzen. Zurücktiteren. Man kann auch das Kalomel jodometrisch bestimmen¹². Die Zahl der verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung $\times 0,0023$ = Ameisensäuremenge in Grammen. Die Methode ist sehr genau.

HOLMBERG, LINDBERG¹³ neutralisieren, kochen mit überschüssiger (50proz.) Lauge und Sublimat am Rückflußkühler, bis die Oxydation des Formiats beendet ist (1—2 Stunden). Dann wird Bromkalium und Salzsäure zugesetzt, die Kohlenensäure weggekocht und nach Erkalten neutralisiert. Die Differenz zwischen der Summe der nach der ersten Neutralisation zugesetzten Laugenmenge und der

¹ CURTIUS, FRANZEN: B. 45, 1715 (1912).

² HOTTENROTH: Ch. Ztg. 38, 598 (1914).

³ FENTON, SISSON: Proc. Cambridge Phys. Soc. 14, 385 (1908). — FINCKE: Z. Nahr. 25, 389 (1913).

⁴ AGULHON: Bull. (4) 13, 405 (1913). — DYER: J. biol. chem. 28, 469 (1916).

⁵ LIEBIG: A. 17, 73 (1885).

⁶ REID: Am. soc. 39, 135 (1917).

⁷ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. 52, 3715 (1930).

⁸ MOSES, REID: Am. soc. 54, 2101 (1932).

⁹ BLAIR, WHEELER: Analyst 48, 110 (1923). — D.A.B. VI, 18 (1926).

¹⁰ SCALA: G. 20, 394 (1890). — LIEBEN: M. 14, 753 (1893). — FRANZEN, GREVE: J. pr. (2) 80, 368 (1909). — FRANZEN, EGGER: J. pr (2) 83, 323 (1911). — FINCKE: Z. Nahr. 21, 1 (1911) — Bioch. 51, 253 (1913). — RIESSER: Z. physiol. 96, 357 (1916). — AUERBACH, ZEGLIN: Z. phys. 103, 161 (1922). — OBERHAUSER, HENSINGER: Z. an. 160, 370 (1927). — RIGAMONTI: Ann. Chim. appl. 22, 744 (1932).

¹¹ Besser dem 100fachen: SZELENYI: Z. Leb. 63, 534 (1932).

¹² PORTES, RUYSSSEN: C. r. 82, 1504 (1876). — AUERBACH, PLÜDDMANN: Arb. Ges. A. 30, 178 (1909). — RIESSER: Z. physiol. 96, 355 (1916) — Bioch. 142, 280 (1924). — ATKIN, LJUBOWZOFF: Bioch. 138, 205 (1923). — DANIEL: J. pharm. chim. (8) 5, 581 (1927).

¹³ HOLMBERG, LINDBERG: B. 56, 2048 (1923).

Salzsäure gibt die Ameisensäure an. Man verwendet $\frac{n}{10}$ -Meßflüssigkeiten. Auch bei Gegenwart von Essigsäure anwendbar. In letzterem Falle kann man auch als Katalysator salzsaures Hydroxylamin zusetzen¹ und das Kalomel wägen.

Um sehr kleine Mengen Ameisensäure zu isolieren, destilliert FINCKE mit Wasserdampf und leitet die Dämpfe durch einen Kolben, der eine Aufschwemmung von Calciumcarbonat enthält, um Aldehyde zu entfernen² (Abb. 6).

Bestimmung neben Ameisensäureestern:
FINCKE: Bioch. 51, 285 (1913).

Mit *Permanganat*³. Zu der mit Soda neutralisierten Lösung gibt man 10—20 ccm kalt gesättigte Natriumacetatlösung und dann bei Wasserbadtemperatur $\frac{n}{5}$ -Permanganat. Die Bestimmung kann in $\frac{1}{4}$ Stunde beendet sein. Mit *Chromsäure*: TSINOPINAS: Ind. eng. ch. 9, 1110 (1917).

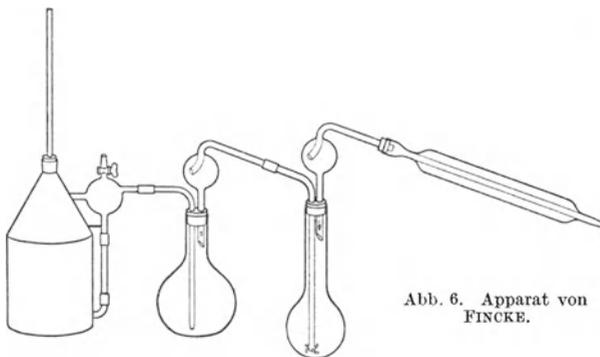


Abb. 6. Apparat von FINCKE.

Nach WENZEL: M. 347. — HEUSER: Ch. Ztg. 39, 57 (1915).

Als *Kohlenoxyd*: WEGENER: Z. anal. 42, 427 (1903). — KEMPF: B. 39, 3723 (1906). — MERL: Z. Nahr. 16, 385 (1908). — OST, KLEIN: Ch. Ztg. 33, 815 (1908). — RÖHRIG: Z. Nahr. 19, 1 (1910). — LOCK: Z. öff. 16, 350 (1910). — SCHUT: Ch. Week. 26, 228 (1929). — HANAK: Z. Leb. 60, 403 (1930). — Milchsäure und Blausäure erzeugen unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls Kohlenoxyd.

Bromometrische Bestimmung: RUPP: Arch. 243, 71 (1905). — MÄDER: Ap.Ztg. 27, 746 (1912). — OBERHAUSER, HENSINGER: Z. an. 160, 368 (1927).

Mikrochemischer Nachweis⁴. *Cerosalz*. Pentagondodekaeder (30—70 μ) und ähnliche 6—7 seitige Formen, lange, quadratische, gerade abgeschnittene Prismen. Zwischen gekreuzten Nicols Polarisationskreuz. Sicher nachweisbar bis 13—14 γ . Andere Säuren stören nicht.

Thoriumsalz. Quadratische, rechteckige, seltener rhombische, trapezförmige oder vieleckige, flache, immer scharfkantige Krystalle. 20—50 μ . Einfach brechend. Erfassungsgrenze 30—33 γ . — Siehe ferner EMICH: Mikrochemie 1926, 210.

Mikrochemische Bestimmung. WOHACK: Z. Nahr. 42, 290 (1922). — ELSER: Mitt. Leb. Hyg. 15, 28 (1924).

CH ₂ O ₂	M. G. 46
C	26,1%
H	4,3%

119. Blausäure, Cyanwasserstoff.



Farblose, mit violetter Flamme brennbare Flüssigkeit von betäubendem, in der Verdünnung bittermandelartigem Geruch. Äußerst giftig. *F.* — 12 bis — 10°⁵. *Kp.* 26° (korr.)^{5, 6}.

¹ GERMUTH: Chemist-Analyst 17, 7 (1928).

² FINCKE: Z. Nahr. 21, 1 (1911).

³ LIEBEN: M. 14, 746 (1893); 16, 219 (1895). — KREPS: L.V.St. Öst. 13, 551 (1910). — FOUCHET: Bull. (4) 11, 325 (1912). — OBERHAUSER, HENSINGER: Z. an. 160, 366 (1927). — HANAK, KÜRSCHNER: Z. Leb. 60, 278 (1930).

⁴ KLEIN, WENZL: Mik. 11, 79 (1932).

⁵ NEF: A. 287, 327 (1895).

⁶ GAUTIER: A. ch. (4) 17, 121 (1869).

Nachweis. Berlinerblaureaktion¹. 10 ccm der Probe mit etwa 20 mg Ferrosulfat und 10 Tropfen Carbonat-Bicarbonat-Gemisch (je 8 g Na₂CO₃ · 10 H₂O und NaHCO₃ in 100 ccm) schütteln, 1/2 Stunde verdeckt stehenlassen, dann mit Schwefelsäure ansäuern. Bei 5 mg Blausäure pro Liter tritt sofort, bei 2 mg nach 1 1/2 Stunden Blaufärbung ein.

Anwendung zu einer colorimetrischen Bestimmungsmethode: BERL, DELPY: B. 43, 1430 (1910). — LUNDER, WALDEN: Z. anal. 54, 423 (1915).

Nachweis in Pflanzenteilen: Gildemeister, Hoffmann I, 669 (1928).

Rhodaanreaktion². Die alkalische Lösung wird 5 Minuten mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium gekocht, überschüssiges Sulfid mit 10proz. Cadmiumacetat entfernt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Ferrisulfat geprüft. 0,1 mg pro Liter sind eben noch durch Blutrotfärbung nachweisbar.

Anwendung für eine colorimetrische Bestimmungsmethode: FRANCIS, CONNELL: Am. soc. 35, 1626 (1913). — JOHNSON: Am. soc. 38, 1230 (1916). — LAVIALLE, VARRONNE: J. pharm. chim. (7) 17, 97 (1918). Siehe auch S. 101.

Pikrinsäurereaktion³. 10 ccm 1proz. Pikrinsäure, 5 ccm 2n-Soda und 10 ccm der Probelösung werden 15 Minuten auf 40—50° erwärmt. Nach dem Erkalten geben 5 mg Blausäure im Liter noch sehr starke, 1 mg deutliche Isopurpursäurereaktion. Die Reaktion wird auch zu colorimetrischen Bestimmungen benutzt⁴, ist aber durchaus nicht spezifisch, da sie von vielen reduzierenden Stoffen (Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Aldehyden, Aceton) gegeben wird. Jedenfalls ist eine blinde Probe anzustellen.

Bestimmung nach ROSE⁵. 100 ccm der Probe (z. B. Bittermandelwasser) mit 5 ccm Ammoniak, 50 ccm n/10-Silbernitrat und reiner Salpetersäure bis zum schwachen Ansäuern versetzen, auf 250 ccm auffüllen, kräftig durchschütteln, Cyansilber absetzen lassen. Durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtrieren. 50 ccm auf Zusatz von Ferrisulfat mit n/10-Rhodankalium titrieren.

Gewichtsanalytische Bestimmung mit Silbernitrat⁶ (in ätherischen Ölen). Etwa 1 g Öl, genau gewogen, wird in der 10—20fachen Menge Alkohol gelöst, 10 g chlorfreie, alkoholische Ammoniaklösung zugesetzt, nach kurzem Stehen wässrige Silbernitratlösung zugefügt, sofort mit Salpetersäure angesäuert. Das Cyansilber wird sorgfältig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Hat man *s* g Öl angewendet und *a* g Cyansilber gefunden, so ist

$$\% \text{ Blausäure} = \frac{a \times 20,149}{s}$$

Maßanalytische Bestimmung nach VIELHABER^{6,7}. Etwa 1 g Öl mit 10 ccm Wasser und etwas frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd schütteln, 2—3 Tropfen 10proz. Kaliumchromat zusetzen und langsam unter fortwährendem Schütteln mit n/10-Silbernitrat titrieren, bis die braunrote Farbe des Silberchromats das Ende der Reaktion anzeigt. 1 ccm n/10-Silbernitrat = 0,0027018 g Blausäure.

$$\% \text{ Blausäure} = \frac{0,27018 \times b}{s}$$

b = Anzahl der verbrauchten ccm n/10-Silberlösung, *s* = g Öl.

¹ LOCKEMANN: B. 43, 2127 (1910). — VIEHOEVER, JOHNS: Am. soc. 37, 601 (1915). — KOLTHOFF: Z. anal. 57, 3 (1918).

² LOCKEMANN: B. 43, 2127 (1910). — KOLTHOFF: Z. anal. 57, 3 (1918).

³ NIETZKI, PETRI: B. 33, 1708 (1900). — GUIGNARD: C. r. 142, 552 (1906).

⁴ WALLER: Proc. Roy. Soc. B 82, 574 (1910). — CHAPMAN: Analyst 35, 469 (1910).

⁵ ROSE: Z. anal. 1, 199 (1862) — GREGOR: Z. anal. 33, 34, 45 (1894) — DENIGÈS: A. ch. (7) 6, 384 (1895). — SHARWOOD: Am. soc. 19, 400 (1897).

⁶ Gildemeister, Hoffmann I, 770 (1928). ⁷ VIELHABER: Arch. 213, 408 (1878).

Die Endreaktion ist schwer ganz genau zu erkennen, doch genügt die Methode für die Praxis.

Bestimmung in *Bittermandelwasser* nach dem D.A.B.¹. Werden 25 g Bittermandelwasser mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 2 ccm Kaliumjodidlösung und 1 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt, so müssen bis zum Eintritt einer gelblichen Opalescenz 4,58—4,95 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 0,099—0,107% HCN entspricht (1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,005404 g HCN in ammoniakalischer Lösung, Kaliumjodid als Indicator).

Bestimmung als *Rhodanid*². Zu 5—10 ccm der Lösung fügt man 1 ccm 1proz. Natriumtetrathionat und 5 Tropfen 10proz. Ammoniak. Man erwärmt 5 Minuten auf 50—55°, kühlt ab, setzt 2 ccm 4n-Salpetersäure und 3 Tropfen n-Ferri-chlorid zu.



Die Empfindlichkeit der Reaktion (1 mg Blausäure im Liter) geht bis 0,3 mg im Liter herauf, wenn man die Farbe mit der einer blinden Probe vergleicht.

Mikrochemischer Nachweis³. Außer Berlinerblau- und Rhodanreaktion Untersuchung des *Cyansilbers*. Nadeln, die zwischen gekreuzten Nicols gerade auslöschten (Chlorsilber bleibt in allen Lagen dunkel). Evtl. werden die Krystalle aus 50proz. Salpetersäure umkrystallisiert. Cyansilber ist ziemlich lichtbeständig, färbt sich höchstens braun.

Blausäure entfärbt mit Jod gefärbte Stärkekörner⁴.

Ein Gemisch von Benzidinacetat und Kupferacetat (1 ccm 3proz. Kupferacetat, 10 ccm gesättigtes Benzidinacetat, 16 ccm Wasser) gibt mit wenig Blausäure blaue Nadeln, mit viel Blausäure ultramarinblaue Körnchen.

CHN	M. G. 27
C	44,4%
H	3,7%
N	51,9%

120. Essigsäure.



Sehr hygroskopische, stechend riechende Flüssigkeit, *F.* 16,68°^{5, 6, 7}, *Kp.*₇₆₆ 118,1°^{6, 8} (korr.).

Prüfung. D.A.B. VI, 7 (1926). — SERKE: *Ap.Ztg.* 44, 1018 (1929).

Spezifisches Gewicht wässriger Essigsäure⁹ (siehe Tabelle S. 102).

Prüfung auf *Wassergehalt mit Tetrachlorkohlenstoff*¹⁰. Wasserhaltige Essigsäure verursacht mit Tetrachlorkohlenstoff Schichtenbildung. Aus dem Grenzverhältnis, bei dem nur eine Phase vorhanden ist, kann der Wassergehalt errechnet werden. Zusatz von Jod macht den Nachweis des Wassers noch schärfer. Man verwendet 5 Vol. Tetrachlorkohlenstoff.

¹ D.A.B. VI, 68 (1926). ² KOLTHOFF: *Z. anal.* 63, 189 (1923).

³ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 211.

⁴ ROSENTHALER: *Schweiz. Ap.Ztg.* 60, 477 (1922).

⁵ FAUCON: *A. ch.* (8) 19, 85 (1910).

⁶ BOUSFIELD, LOWRY: *Soc.* 99, 1436 (1911).

⁷ MEYER: *Z. phys.* 72, 250 (1910).

⁸ KAHLBAUM: *Z. phys.* 26, 591 (1928). *Kp.*₇₆₀ 118,7° (korr.).

⁹ OUDEMANS: *J.* 1866, 302. — DUCLAUX: *A. ch.* (5) 13, 94 (1878). — Siehe ferner REISS: *Ann. Phys.* [N. F.] 10, 295 (1880). — LÜDEKING: ebenda 27, 72 (1886). — MOHR: *Z. anal.* 27, 304 (1888). — DRUCKER: *Z. phys.* 52, 648 (1905). — ZECCHINI: *G.* 35 II, 73 (1905). — GETMAN, WILSON: *Am.* 40, 478 (1908). — CAMERON, ROBINSON: *J. phys. chem.* 14, 8, 571 (1910).

¹⁰ SCHOORL: *Ph. Week.* 54, 945 (1917).

Gew.-% Essigsäure	Spez. Gew. bei 15°	Gew.-% Essigsäure	Spez. Gew. bei 15°	Vol.-%	Spez. Gew. bei 15°
5	1,0067	55	1,0653	1	1,001
10	1,0142	60	1,0685	3	1,004
15	1,0214	65	1,0712	5	1,0075
20	1,0284	70	1,0733	10	1,0155
25	1,0350	75	1,0746	20	1,0275
30	1,0412	80	1,0748	30	1,041
35	1,0470	85	1,0739	40	1,0515
40	1,0523	90	1,0713	50	1,060
45	1,0571	95	1,0660	60	1,067
50	1,0615	100	1,0553	70	1,070
				80	1,073
				90	1,073
				100	1,0635

Nachweis¹. Jod-Lanthanreaktion². 1—3 ccm der Lösung werden nacheinander mit 1 ccm 5proz. Lanthannitratlösung, 1 ccm $n/_{50}$ -Jodlösung und einigen Tropfen Ammoniak versetzt und langsam bis zum Sieden erwärmt. Größere Acetatenmengen geben schon in der Kälte Blaufärbung (ähnlich der einer Jodstärkelösung).

Noch etwa 0,1 mg Essigsäure in 10 ccm sind erkennbar.

Sulfate und Phosphate sind vorerst durch Bariumnitrat zu entfernen. Sind viele anorganische Salze vorhanden, so trennt man sie mit abs. Alkohol ab. Oxalate und Formiate werden durch Bromwasser in der Hitze entfernt. Tartrate, Citrate und andere nichtflüchtige Verbindungen werden durch eine Destillation ausgeschaltet.

Stark störend wirken die Homologen der Essigsäure. Propionat gibt die gleiche Reaktion, bei Gegenwart von Butyrat oder Valerat versagt die Reaktion völlig. Auch Benzoat gibt in einem gewissen Konzentrationsbereich eine ähnliche Färbung. Milchsäure in größeren Konzentrationen wirkt stark störend, nicht aber Halogenessigsäuren und andere Essigsäurederivate³.

Eisen- und Kupferacetate sind in organischen Flüssigkeiten unlöslich⁴ (Unterscheidung von homologen Säuren; S. 106, 108).

Phenacyl ester⁵. F. 40° (aus Alkohol).

p-Phenylphenacyl ester⁶. F. 111° (aus 95proz. Alkohol).

p-Chlorphenacyl ester⁶. F. 72,4° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacyl ester⁶. F. 86,0° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacyl ester⁶. F. 117,0° (aus 95proz. Alkohol).

p-Nitrobenzyl ester⁷. F. 78° (aus Alkohol).

Bestimmung durch Titration. Man titriert mit Lauge und Phenolphthalein⁸. 1 ccm n-Lauge = 0,06003 g Essigsäure.

Zur Bestimmung in *Holzessig*, wo phenolische Verunreinigungen die direkte Titration unmöglich machen, destilliert man die Essigsäure mit genügend Xylol ab und titriert das Destillat unter kräftigem Schütteln (Phenolphthalein in Methylalkohol)⁹. Oder man destilliert mit Schwefelsäure und Wasserdampf¹⁰.

¹ Über die Unzuverlässigkeit der üblichen Nachweismethoden für Essigsäure: KRÜGER, TSCHIRCH: Ch. Ztg. **54**, 42 (1930).

² KRÜGER, TSCHIRCH: B. **62**, 2776 (1929); **63**, 826 (1930) — Melliland **11**, Nr 7 (1930) — Öst. Ch. Ztg. **34**, 38 (1931).

³ ERDÖS: Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Ertesítője **6**, 332 (1930).

⁴ AGULHON: Bull. (4) **13**, 400 (1913). — DYER: J. biol. chem. **28**, 469 (1916).

⁵ RATHER, REID: Am. soc. **41**, 83 (1919).

⁶ JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1043 (1920). — MOSES, REID: Am. soc. **54**, 2101 (1932).

⁷ REID: Am. soc. **39**, 136 (1917). ⁸ THOMSEN: Z. anal. **24**, 234 (1885); **27**, 59 (1888).

⁹ GROTLISCH: Ind. eng. ch. **12**, 1183 (1920).

¹⁰ BÜTTNER, WISLICENUS: J. pr. (2) **79**, 182 (1909). — HEUSER: Ch. Ztg. **39**, 57 (1915).

Titration von Essigsäure-Schwefel- (oder Salz-) Säure mit Thymolsulfophthalin: CLARK, LUBS: Am. soc. **40**, 1445 (1918).

Mikrotitration: POZNANSKI: Am. soc. **50**, 985 (1928).

Potentiometrische Titration: HILDEBRAND: Am. soc. **35**, 854 (1913).

Als *Oxalsäure* mittels Kupferoxyd-Kalischmelze: MUGDAN, WIMMER: Z. ang. **46**, 117 (1933).

Bestimmung von Essigsäure und Ameisensäure nebeneinander: FUCHS: Z. anal. **78**, 125 (1929).

Bestimmung neben *Propion- und Buttersäure* durch Ausschütteln der letzteren aus einer Chlorcalcium und Chlorkalium enthaltenden Lösung mit Petroleum (Kerosin): CROWELL: Am. soc. **40**, 453 (1918), oder durch Verteilung zwischen Isopropyläther und Wasser: OSBOURN, WERKMAN: Ind. eng. ch. An. ed. **3**, 264 (1931).

Mikrochemischer Nachweis. Uranylformiat¹. a) Freie Essigsäure. An den Rand eines Tropfens der Probe von einer Seite ein kleines Kryställchen Natriumformiat, von der anderen Seite ein solches von Uranylformiat geben. Spätestens nach 1 Minute Bildung der charakteristischen Tetraeder.

b) Acetate. Ein Tropfen der Probe wird eingedampft, ein Tropfen Uranylformiatlösung² zugegeben. Evtl. müssen vorerst Nitrate und Chloride durch abs. Alkohol abgetrennt werden. Auch Phosphationen stören.

Empfindlichkeit bei freier Essigsäure 0,5 mg, bei Acetaten 0,09 mg.

*Kupferoxyd*³. Monokline Prismen (Auslöschung etwa 20° zur Kante), meist nur in höheren Konzentrationen gut ausgebildet, und flache, rhombische Tafeln (Auslöschung parallel zur längeren Kante). Starker Dichroismus blau-gelbgrün. Durch die Unlöslichkeit in Alkohol ist Kupferacetat von den Salzen der Homologen zu unterscheiden.

Für Acetate verwendet man Kupfercarbonat.

Freie Essigsäure ist bis 40 γ, Acetate sind bis 16 γ zu erkennen.

*Thoriumnitrat*⁴. Man erhitzt, *ohne einzutrocknen*, mit möglichst wenig Reagens. Quader oder kurze Prismen, scharf ausgebildet, oft sechsstrahlige Sterne. Größe durchschnittlich 5—10 μ. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol unlöslich. Einfach brechend. Erfassungsgrenze wenig über 100 γ.

Tüpfelreaktion nach KRÜGER-TSCHIRCH⁵. Auf eine Porzellan-Tüpfelplatte bringt man 1 Tropfen der neutralen Lösung, 1 Tropfen 5proz. Lanthannitrat, 1 Tropfen $n/_{100}$ alkoholische Jodlösung, mischt durch, fügt 1 Tropfen n-Ammoniak zu und läßt stehen. Nach einigen Minuten entsteht um den Ammoniak-tropfen ein blauer bis blaubrauner Ring. Die Reaktion tritt ebenso mit *Propionsäure* ein.

C ₂ H ₄ O ₂	M. G. 56
C	42,8 %
H	7,1 %

121. Essigsäureanhydrid.



Stechend riechende Flüssigkeit, $Kp_{.760}$ 139,55°^{6,7}, $Kp_{.15}$ 44,6°⁷.

Nachweis als *p-Acetaminobenzoesäure*. Nadeln, $F.$ 253—254° (aus Wasser oder verd. Alkohol). HELLER, TISCHNER: B. **43**, 2579 (1910).

¹ KRÜGER, TSCHIRCH: Mik. **7**, 320 (1929).

² 1 g Uranylformiat in 8 ccm Wasser lösen, 1 ccm Ameisensäure, D.A.B VI., zusetzen, filtrieren. — Wenn kein Natrium im Untersuchungsmaterial zugegen ist, empfiehlt sich auch folgendes Reagens: 1 g Uranylformiat, 7 ccm Wasser, 1 ccm 50proz. Ameisensäure.

³ KLEIN, WENZL: Mik. **11**, 103 (1932).

⁴ KLEIN, WENZL: Mik. **11**, 85 (1932).

⁵ KRÜGER, TSCHIRCH: Mik. **8**, 337 (1930).

⁶ ORTON, JONES: Soc. **101**, 1720 (1912).

⁷ KAHLBAUM: B. **16**, 2481 (1883).

Bestimmung mit 2, 4-Dichloranilin¹. Etwa 2 g Dichloranilin werden gewogen, in 25 ccm Eisessig gelöst, 0,6—0,7 Essigsäureanhydrid samt Wägegglas hineingeworfen und bei 25° 1 Stunde stehengelassen. Die Lösung wird (mit 150 ccm Wasser + 25 ccm 30proz. Salzsäure) herausgespült, das nicht acetylierte Dichloranilin mit $\frac{n}{10}$ -Nitrit bei 20—25° zurücktitriert. Die Temperatur darf 25° nicht übersteigen. Blinde Probe erforderlich. — TERLINCK² setzt nach 24stündigem Stehen der Lösung des Anhydrids mit 15 ccm einer 20proz. Dichloranilinlösung in Chloroform 50 ccm $\frac{n}{2}$ -Lauge zu und titriert nach heftigem Schütteln den Natronüberschuß zurück.

Die I. G. Farbenindustrie A. G.³ benutzt *m*-Nitroanilin.

4 g technisch reines *m*-Nitroanilin werden in 80 ccm mindestens 99proz. Essigsäure (frei von Permanganat verbrauchenden Stoffen) gelöst, 2 ccm Essigsäureanhydrid zulaufen gelassen, evtl. mit 20 ccm Eisessig nachgespült und das Fläschchen fest verschlossen. Man schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde, verdünnt auf $\frac{3}{4}$ Liter, kühlt mit Eis auf 10—12° ab, fügt 30 ccm Salzsäure 1,16 zu und titriert das überschüssige *m*-Nitroanilin mit $\frac{n}{10}$ -Nitrit zurück. Das Nitroanilin wird in einer blinden Probe (mit 2 g) titriert.

Bei Anwendung von *A* g Essigsäureanhydrid, *B* g Nitroanilin (100proz.), *N* ccm Nitritlösung sind vorhanden:

$$\frac{73,9B - 1,02N}{A} = \% \text{ Essigsäureanhydrid.}$$

Die Menge des überschüssigen *m*-Nitroanilins soll etwa 25% betragen.

p-Nitroanilin liefert im Endpunkt der Diazotierung eine fast farblose Lösung, ist aber in Eisessig schwerer löslich. (Erwärmen beim Lösen soll vermieden werden.)

Bestimmung von Anhydrid und Essigsäure nebeneinander. Methode von WOLGAST⁴. Diese beruht darauf, daß das Anhydrid unlöslich in Wasser, aber löslich in Benzol ist, während verdünnte Essigsäure sich in Benzol nicht löst. 25 ccm des Anhydrids werden in 30 ccm Benzol gelöst und genau 25 ccm Wasser hinzugesetzt. Man schüttelt 15 Sekunden lang und läßt, wenn die beiden Schichten sich vollständig getrennt haben, die wässrige Schicht in eine Bürette ab und bestimmt die Volumvermehrung des Wassers. Multipliziert man die Volumvermehrung mit 4, so erhält man den Prozentgehalt an Essigsäure.

Bestimmung der Gesamtessigsäure⁵. Man kocht mit *n*-Lauge und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Essigsäure zurück. Jedes Prozent Essigsäure, das man über 100% findet, entspricht 5,67% Anhydrid. Die Methode ist auf höchstens 1% genau.

Thermometrische Titration⁶. Durch Mischen von 110 ccm Toluol, 250 ccm Petroleum und 250 ccm eines Gemisches von Essigsäure und Anhydrid wird eine z. B. 2,416*n*-Anhydridlösung, aus 150 ccm Anilin und 450 ccm Toluol eine 2,772*n*-Anilinlösung bereitet. Gibt man die zu untersuchende Anhydridlösung zu einem gemessenen Überschuß der Anilinlösung und fügt die standardisierte Anhydridlösung zu, so zeigt das Aufhören der Temperatursteigerung den Endpunkt der Titration an.

¹ EDWARDS, ORTON: Soc. **99**, 1181 (1911). — CALCOTT, ENGLISH, WILBUR: Ind. eng. ch. **17**, 942 (1925).

² TERLINCK: Ch. Ztg. **53**, 851 (1929).

³ Berl-Lunge, 8. Aufl., III, 778 (1932).

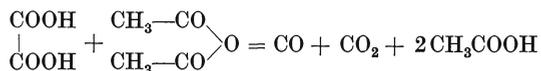
⁴ WOLGAST: Svensk Kem. Tidskr. **32**, 110 (1920) — C. **1920 IV**, 597.

⁵ HEWITT, LUMSDEN: Soc. Ind. **1916**, 210. — RECLAIRE: Perf. Rec. **13**, 172 (1922). — PORTER: Ch. Trade J. **75**, 93 (1924). — CAUDRI: Rec. **48**, 778 (1929).

⁶ SOMIYA: J. soc. ind. Japan, Spl. **30**, 469 (1927); **31**, 74 (1928); **32**, 1523 (1929) — Proc. Imp. Ac. Tokyo **5**, 34 (1929).

Siehe auch RICHMOND, EGGLESTON: *Analyst* **51**, 281 (1926).

Volumetrische Bestimmung. Oxalsäure wird durch Essigsäureanhydrid mit saurem Pyridiniumoxalat als Katalysator nach der Gleichung



zersetzt. Man schüttelt wasserfreie Oxalsäure mit trockenem, mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gesättigtem Pyridin und fügt ca. 0,2 g Anhydrid zu. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wird entweder das entwickelte Gas über mit Kohlenoxyd und -dioxyd gesättigtem Wasser gewaschen¹ oder besser die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat titriert².

In ähnlicher Weise wird Ameisensäure durch Essigsäureanhydrid mit Strychnin als Katalysator zersetzt. WALTON, WITHROW: *Am. soc.* **45**, 2698 (1929).

Über die Methode von MENSCHUTKIN, WASILEW: *M.* **413**. — RADCLIFFE, MEDOFSKI: *Soc. Ind.* **36**, 628 (1917). — PORTER: *Ch. Trade J.* **75**, 93 (1924). — RICHMOND: *Ch. Ztg.* **53**, 815 (1929).

C ₄ H ₆ O ₃	M. G. 102
C	47,1%
H	5,9%

122. Propionsäure.



Stechend riechende Flüssigkeit, *F.* $-19,7^\circ$ ³, *Kp.* $140,7^\circ$ ⁴ (korr.). Wird durch Chlorcalcium aus der wässrigen Lösung abgeschieden⁵.

Nachweis. Mit *o*-Phthalaldehyd grünlichblaue Färbung: SEEKLES: *Rec.* **43**, 93 (1924).

Bariumsalz⁶. Durch Verdunsten zur Krystallisation gebracht. Charakteristische, rhombische, oktaedrische Krystalle.

Ist gleichzeitig Essigsäure vorhanden, so entstehen außerdem klare, scharf ausgebildete, ziemlich große, monokline Krystalle des Doppelsalzes von 4 Mol propionsaurem und 1 Mol essigsäurem Barium.

Jod-Lanthanreaktion S. 102.

Nachweis neben anderen Fettsäuren vermittelt der *Eisen-* und *Kupfersalze* S. 98, 102, 106. Trennung mittels der *Chininsalze*: PHELPS, PALMER: *J. biol. chem.* **29**, 199 (1927).

p-Nitrobenzylester⁷. *F.* 31° (aus 53 proz. Alkohol).

p-Phenylphenacyl ester⁸. *F.* 102° (aus 95 proz. Alkohol).

p-Chlorphenacyl ester⁹. *F.* $98,2^\circ$ (aus 95 proz. Alkohol).

p-Bromphenacyl ester^{9, 10}. *F.* $63,4^\circ$ (aus 95 proz. Alkohol).

p-Jodphenacyl ester^{9, 10}. *F.* $98,0^\circ$ (aus 95 proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise¹¹.

Durch *Oxydation* mit Permanganat zu Oxalsäure: McNAIR: *Am. soc.* **54**, 3249 (1932).

¹ WHITFORD: *Am. soc.* **47**, 2934 (1925).

² ROSENBAUM, WALTON: *Am. soc.* **52**, 3366 (1930).

³ BAUME, PAMFIL: *J. chim. phys.* **12**, 268 (1914).

⁴ LINNEMANN: *A.* **160**, 218 (1871). — VESPIGNANI: *G.* **33 I**, 76 (1903).

⁵ LIMPRICHT, USLAR: *A.* **94**, 322 (1855).

⁶ FITZ: *B.* **17**, 1191 (1884).

⁷ REID: *Am. soc.* **39**, 136 (1917).

⁸ DRAKE, BRONITSKY: *Am. soc.* **52**, 3719 (1930).

⁹ MOSES, REID: *Am. soc.* **54**, 2101 (1932).

¹⁰ JUDEFIND, REID: *Am. soc.* **42**, 1055 (1920). ¹¹ FYLEMAN: *Soc. Ind.* **43**, 142 (1924).

Bestimmung von *Propionsäure in Essigsäure*. Kaliumbichromat entwickelt in schwefelsaurer Lösung aus einem Grammolekül 3 Atome Sauerstoff, also gerade die für die Oxydation eines Grammoleküls Propionsäure erforderliche Menge. 1 ccm $\frac{n}{10}$ - $K_2Cr_2O_7 = 0,00123$ g Propionsäure. BAUM: Ch. Ztg. **51**, 517, 538 (1927). Siehe S. 107 (Buttersäure).

Mikrochemischer Nachweis. *Mercurosalz*¹. Mit festem Mercuronitrat. Reich zusammengesetzte, bäumchenförmig verzweigte Büschel. Die Einzelkristalle sind kleine, stabförmige, verschieden lange Prismen und Spieße. Größe bis über 700 μ , meist 200—300 μ . Erfassungsgrenze 100 γ .

*Bariumsalz*². Oktaederähnliche Kristalle, die lebhaft polarisieren, nach den Achsen auslöschen und einen spitzen Winkel von 62° besitzen.

Kupfersalz ähnelt dem Acetat, ist aber alkohollöslich und weniger dichroitisch. Tüpfelprobe nach KRÜGER-TSCHIRCH S. 103.

$C_3H_6O_2$	M. G. 70
C	51,4%
H	8,6%

123. n-Buttersäure.



Flüssigkeit von essigsäureähnlichem und zugleich ranzigem Geruch³, *F.* — 4,7°⁴, *Kp.* 163,5°⁵. Wird aus der wässrigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden³. Mit Wasser mischbar. Mit 1 H_2O Nadeln.

Nachweis. Die kalt gesättigte Lösung des *Calciumsalzes*⁶ trübt sich beim Erwärmen und wird beim Erkalten wieder klar. Minimum der Löslichkeit bei 65—80°.

*Kupfersalz*⁷ (in Konzentrationen bis 2%) ist unlöslich in Benzol, löslich in Äther, Essigester und Chloroform mit blauer Farbe. — Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung neben Essigsäure: ALLGEIER, PETERSON, FRED: J. Bact. **17**, 79 (1929).

Mit *o-Phthalaldehyd*⁸ in der Kälte grünlichblau, beim Erhitzen Niederschlag. *Benzimidazol*⁹. *F.* 152—153° (aus Benzol + Petroläther), *Kp.*₁₅ 220°.

*p-Nitrobenzylester*¹⁰. *F.* 35° (aus 63proz. Alkohol).

*p-Phenylphenacylester*¹¹. *F.* 97° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Chlorphenacylester*¹². *F.* 55,0° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Bromphenacylester*¹². *F.* 63,0° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Jodphenacylester*¹². *F.* 81,5° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise¹³.

1 ccm n-Lauge = 0,08806 g

Als *Bleisalz*¹⁴. Man schüttelt die stark verdünnte Lösung der Säure in Äther-Petroläther mit gewogener Menge von Bleioxyd, dampft im Vakuum ein und wägt.

¹ KLEIN, WENZL: Mik. **11**, 91 (1932). ² EMICH: Mikrochemie 1926, 211.

³ PELOUZE, GÉLIS: A. ch. (3) **10**, 445 (1843). — LINNEMANN: A. **160**, 228 (1871).

⁴ ENGLISH, TURNER: Soc. **107**, 779 (1915).

⁵ THOMAS, SUDBOROUGH: Soc. **101**, 324 (1912).

⁶ HECHT: A. **213**, 65 (1882). — SEDLITZKY: M. **8**, 568 (1887). — CHANCEL, PARMENTIER: C. r. **104**, 474 (1887). — LE CHATELIER: C. r. **104**, 679 (1887). — DESZÁTHY: M. **14**, 245 (1893). — HOLZMANN: Arch. **236**, 414 (1898). — HABERLAND: Z. anal. **38**, 221 (1899).

⁷ AGULHON: Bull. (3) **13**, 407 (1913). — DYER: J. biol. chem. **28**, 470 (1916).

⁸ SEEKLES: Rec. **43**, 93 (1924).

⁹ SEKA, MÜLLER: M. **57**, 101 (1931).

¹⁰ REID: Am. soc. **39**, 130 (1917). ¹¹ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3719 (1930).

¹² JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1043 (1920). — MOSES, REID: Am. soc. **54**, 2101 (1932).

¹³ FYLEMAN: Soc. Ind. **43**, 142 (1924). ¹⁴ BOSSHARD, COMTE: Hel. **1**, 257 (1918).

Trennung von Essigsäure¹ gelingt durch Fraktionieren der Amylester (*Kp.* 175 bis 177,5° resp. 135—138°) oder auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Silbersalze. (Silberbutyrat löst sich in 260 T. Wasser, Silberacetat in 100 T.)

Von *Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure¹*. Man dampft das Säuregemisch mit Bleioxyd ein. Der Rückstand wird in kaltem Wasser gelöst, filtriert und gekocht. Basisch propionsaures Blei scheidet sich aus. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure entbleit, mit Zinkoxyd zur Trockne gedampft, der Rückstand mit abs. Alkohol extrahiert. Ungelöst bleiben Ameisensaures und schwefelsaures Zink. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Phosphorsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Weitere Trennung wie oben.

SCHÜTZ äußert sich abfällig über diese Methode². Siehe aber WINDISCH: *Z. Nahr.* 8, 470 (1904).

Bestimmung von *Essigsäure und Buttersäure (oder Propionsäure)* nach FYLEMAN³. Man titriert das wässrige Gemisch der Säuren mit $\frac{1}{4}$ -Lauge und verdünnt so weit, daß 20 ccm etwa 1 ccm $\frac{1}{4}$ -Lauge entsprechen. 20 ccm dieser Lösung werden mit 25 ccm $\frac{1}{4}$ -Kaliumbichromat und 30 ccm 96proz. Schwefelsäure 1 Stunde gekocht. Man verdünnt auf 250 ccm, gibt Jodkalium zu und titriert mit $\frac{1}{4}$ -Thiosulfat zurück. Essigsäure bleibt fast unangegriffen, Buttersäure verbraucht 6 Atome Sauerstoff; Propionsäure verbraucht 3 Atome Sauerstoff (S. 106).

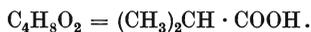
Mikrochemischer Nachweis. Silbersalz⁴. Büschel (20—30 μ) aus radiär angeordneten, kleinen Spießeln. Nach wenigen Minuten durchschnittlich 130 bis 150 μ , einzelne in hohen Konzentrationen (1 : 100 bis 1 : 200) 200—300 μ . Die Einzelkristalle bewahren ihre unregelmäßig begrenzte Spießelform. Empfindlichkeitsgrenze 50—60 γ .

Kupfersalz^{4, 5}. Aus konzentrierteren Lösungen gestreckte Sechsecke, die entweder einen Endwinkel von 90° oder von 115° aufweisen. Im ersteren Fall Auslöschungswinkel 40°, im zweiten 16°. Weiter Rhomben mit einem spitzen Winkel von 65°. Leicht löslich in Alkohol.

Anilid⁶. Beim Sublimieren oder Krystallisieren aus Toluol sehr regelmäßige Krystalle oder Aggregate aus meist dünnen, quadratischen oder sehr kurzen, rechteckigen Formen. Keine Doppelbrechung. Von den homologen Aniliden ganz eindeutig unterscheidbar.

$C_4H_8O_2$	M. G. 84
C	57,1 %
H	9,5 %

124. Isobuttersäure.



Riecht buttersäureähnlich, aber weniger unangenehm⁷, *F.* — 47°⁸, *Kp.* 154,35°⁹. Löslich bei 20° in 5 T. Wasser¹⁰.

¹ HABERLAND: *Z. anal.* **38**, 225 (1899).

² SCHÜTZ: *Z. anal.* **39**, 17 (1900).

³ FYLEMAN: *Soc. Ind.* **43**, 142 (1924).

⁴ KLEIN, WENZL: *Mik.* **11**, 99 (1932).

⁵ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 211.

⁶ KLEIN, WENZL: *Mik.* **10**, 81 (1931).

⁷ MASSOL: *Bull.* (3) **13**, 759 (1895).

⁸ KAHLBAUM: *Z. phys.* **13**, 45 (1894). — TIMMERMANS: *Bull. soc. chim. Belg.* **25**, 300 (1911).

⁹ TIMMERMANS: *Bull. soc. chim. Belg.* **24**, 244 (1910).

¹⁰ LINNEMANN, ZOTTA: *A.* **162**, 9 (1872).

Nachweis. Calciumsalz¹. Aus Wasser in der Kälte Prismen mit 5 H₂O², oberhalb 80° Blättchen mit 1 H₂O¹. Löslichkeit nimmt bis 62,5° (Umwandlungspunkt) zu, dann ab (Unterschied von n-Buttersäure).

Silbersalz. Tafelförmige Blättchen (aus Wasser)^{1, 3}.

Benzimidazol. *F.* 223—225° (aus Benzol-Petroläther), *Kp.*₁₅ 180°⁴.

p-Bromphenacyl ester⁵. *F.* 76,8° (aus 95proz. Alkohol).

Nachweis neben *n*-Buttersäure durch Oxydation in der Kälte mit 4proz. Permanganat⁶. Es entsteht Oxyisobuttersäure, konzentrisch gruppierte, prismatische Nadeln, *F.* 78,5°. Riecht wie Kräuterkäse. Zerfließlich. Sublimiert bei 50°. Zinksalz⁷ + 2 H₂O kleine, 6seitige Tafeln.

Unterscheidung von *n*-Buttersäure nach CURTIUS, FRANZEN⁸. Kalt gesättigte, wässrige Lösung von *n*-buttersaurem Calcium mit dem gleichen Volumen Acetat versetzt erstarrt *sofort* zu einem dicken Brei feiner Nadeln von *n*-buttersaurem Calcium mit 1 H₂O.

Die gleich behandelte Lösung von isobuttersaurem Calcium scheidet nach einiger Zeit die ersten feinen, seidenglänzenden Nadeln des isobuttersauren Calciums + 4 H₂O aus, die erst in etwa 1 Stunde vollkommen abgeschieden werden.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁹.

1 ccm *n*-Lauge = 0,08806 g Isobuttersäure.

Als **Bleisalz** wie *n*-Buttersäure S. 106.

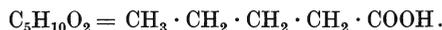
Mikrochemischer Nachweis. **Silbersalz**¹⁰. Zuerst flügelige Aggregate und Krystalle, nach kurzer Zeit meist recht regelmäßige, flache Einzelkrystalle von gedrungener Sechseckform (gerade Auslöschung) oder Aggregate von radiärem Aufbau. Meist 40—50 μ, einzelne 100—200 μ groß. Enden der Krystalle nur selten zerfasert. Erfassungsgrenze 80 γ.

Mercurosatz¹¹. Nach wenigen Minuten Aggregate bis 200—300 μ. Grundform, selten deutlich ausgebildet, ist das flache, langgestreckte Sechseck. Meist ziemlich unregelmäßig ausgebildete Spieße. Erfassungsgrenze 60 γ.

Anilid¹². Bei der Sublimation seidig-fädige, bis 1 cm lange, sehr stark lichtbrechende, monokline Prismen (6° schiefe Auslöschung). Oft peitschenförmig gebogen.

C ₄ H ₈ O ₂	M. G. 84
C	57,1%
H	9,5%

125. *n*-Valeriansäure.



Riecht ähnlich wie Buttersäure, *F.* —34,5°, *Kp.*₇₆₀ 187,0°¹³.

Nachweis. **Kupfer-** und **Eisensalz** lassen sich mit Äther, Essigester, Chloroform, Amylalkohol, Benzol und Toluol aus der wässrigen Lösung ausschütteln¹⁴.

¹ LUMSDEN: Soc. **81**, 359 (1902). — Wird über Schwefelsäure und bei 100° wasserfrei. GRÜNZWEIG: A. **162**, 211 (1872).

² Durch Fälln mit Aceton mit 4 H₂O (CURTIUS, FRANZEN).

³ RAUPENSTRAUCH: M. **6**, 590 (1885).

⁴ SEKA, MÜLLER: M. **57**, 104 (1931).

⁵ JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1055 (1920).

⁶ R. MEYER: A. **219**, 240 (1883). — V. MEYER, HUTZLER: B. **30**, 2525 (1897). — ERLÉN-MEYER: B. **30**, 2860 (1897).

⁷ MARKOWNIKOFF: A. **153**, 233 (1870).

⁸ CURTIUS, FRANZEN: A. **404**, 116 (1914).

⁹ LANGHELD, ZEILEIS: B. **46**, 1175 (1913).

¹⁰ KLEIN, WENZL: Mik. **11**, 99 (1932).

¹¹ KLEIN, WENZL: Mik. **11**, 93 (1932).

¹² KLEIN, WENZL: Mik. **10**, 84 (1931).

¹³ TIMMERMANS: Bull. soc. ch. Belg. **27**, 334 (1913).

¹⁴ AGULHON: Bull. (4) **13**, 407 (1913).

p-Chlorphenacyl ester¹. *F.* 97,8° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacyl ester^{1,2}. *F.* 75,0° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacyl ester^{1,2}. *F.* 81,0° (aus 95proz. Alkohol).

p-Phenylphenacyl ester³. *F.* 63,5° (aus 95proz. Alkohol).

*Silbersalz*⁴ glänzende, wollige Nadeln (aus Wasser). Dient zur quantitativen Bestimmung.

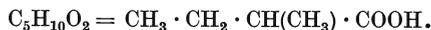
Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

1 ccm n-Lauge = 0,1021 g Valeriansäure.

Als *Silbersalz* siehe oben.

Mikrochemischer Nachweis⁵. *Kupfersalz*. Grundform ist das langgestreckte, dicke, massive Prisma, die Enden sind mannigfach abgeschragt. Stets Aggregate. Die Einzelprismen in Bündeln mit vorherrschend paralleler Lagerung. Die typischen Formen bilden sich bis zur Verdünnung 1 : 400. Erfassungsgrenze 20 γ . In Alkohol löslich. *Mercurosalz*. Radiär gebaute Aggregate von Spießeln, bis 200 μ . Einzelkristalle Spieße oder gleichmäßig dick, stabförmig (im letzteren Fall Enden gerade abgeschnitten, nie Andeutung der Sechseckform). Gut kenntliche Formen bis 80 γ . *Silbersalz*. Flügelige Aggregate, von amorphem, verschwommenem Aussehen. 50—70, selten 100 μ . Bis 80 γ kenntliche Formen.

126. Methyläthyllessigsäure.



Riecht ähnlich, aber schwächer, wie Isovaleriansäure⁶, *Kp.* 176—177°⁷.

Nachweis. *Calciumsalz*^{6,8} mit 5 H₂O Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Scheidet sich bei 80—90° gallertartig mit 1 H₂O aus⁹.

*Silbersalz*⁶. Federförmig gruppierte, glänzende Nadeln (aus Wasser). Ag = 51,7%.

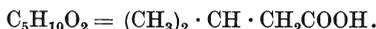
Brucinsalz mit 3 H₂O. Monokline, hemimorphe Prismen, *F.* 95°¹⁰, wasserfrei *F.* 60—65°⁸ (aus Wasser). Salz der l-Form *F.* 100°, wasserfrei 88°⁸ (aus Wasser).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise¹¹.

Bei der *Oxydation* mit Chromsäure nach MESSINGER werden bei 100° 1, bei 170° 3 Mol Kohlendioxyd entwickelt¹².

C ₅ H ₁₀ O ₂	M. G. 98
C	61,2%
H	10,2%

127. Isovaleriansäure.



Nach Baldrian und faulem Käse riechende Flüssigkeit¹³, *F.* —37,6°¹⁴, *Kp.*₇₆₀ 176,7°¹⁵.

¹ MOSES, REID: Am. soc. **54**, 2101 (1932). ² JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1055 (1920).

³ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3719 (1930).

⁴ SCHORLEMMER: A. **161**, 270 (1872). — FITTIG, MESSERSCHMIDT: A. **208**, 96 (1881).

⁵ KLEIN, WENZL: Mik. **11**, 73 (1932). ⁶ PAGENSTECHE: A. **195**, 118 (1879).

⁷ SCHIMMEL: C. **1907 II**, 1741. — POWER, ROGERSON: Am. soc. **32**, 94 (1910) — Soc. **101**, 13, 405 (1912).

⁸ SCHÜTZ, MARKWALD: B. **29**, 57 (1896). ⁹ MILOJKOVIČ: M. **14**, 705 (1893).

¹⁰ FOCK: B. **29**, 55 (1896).

¹¹ LANGHELD, ZEILEIS: B. **46**, 1175 (1913).

¹² LANGHELD, ZEILEIS: B. **46**, 1173 (1913). ¹³ ERLÉNMEYER, HELL: A. **160**, 280 (1871).

¹⁴ TIMMERMANS: Bull. soc. ch. Belg. **23**, 300 (1911); **27**, 334 (1913).

¹⁵ VERKADE: Rec. **36**, 196 (1917). 170—173° für synthetische Säure.

Nachweis. Silbersalz¹. Stark glänzende Dendriten (aus Wasser).

p-Bromphenacylester². *F.* 68,0° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacylester². *F.* 78,8° (aus 95proz. Alkohol).

p-Phenylphenacylester³. *F.* 76° (aus 95proz. Alkohol).

Verhalten der *Kupfer*- und *Eisensalze* wie bei der normalen Säure S. 108.

Bestimmung durch *Titration* in wässrig-alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein^{4, 5}.

1 cem n-Lauge = 0,1021 g Isovaleriansäure.

Durch *Geruch*: SACHER: Ch. Ztg. **37**, 1222 (1914). — Durch Messung der Oberflächenspannung: TRAUBE: B. **48**, 949 (1905).

Als *Silbersalz*: SEDLITZKY: M. **8**, 565 (1887). Ag = 51,7%.

Trennung von Essigsäure⁴. Das mit Natronlauge neutralisierte Gemisch wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Aceton (0,5% Wassergehalt) gekocht. Acetat bleibt ungelöst.

Mikrochemischer Nachweis⁶. *Mercurosalz*. Im ersten Moment nur büschelige Aggregate (30—40 μ , selten bis 100 μ), dann ganz anders gestaltete Gebilde: Grundform ein kurzes Rechteck, selten einzeln, meist so angeordnet, daß eine Richtung im Aggregat zu erkennen ist, in der die Krystalle mit ihren Längskanten angeordnet liegen. Jeder Krystall erscheint im polarisierten Licht wie aus verschiedenen Teilen zusammengesetzt, die alle in verschiedenen Richtungen auslöschten. Erfassungsgrenze 40 γ . Gut kenntliche Formen bis 80 γ .

*Silbersalz*⁶. Sehr kleine, meist flache Sechsecke, selten dickere Prismen oder kompakte Aggregate (10—20 μ). Eindeutig erkennbar bis 50 γ .

Kupfersalz^{6, 7}. Kleine, einheitliche Aggregate aus dünnen, nie nadelförmigen Einzelkrystallen. Später bei teilweisem Eindunsten radiär gebaute Aggregate, 40—80 μ , aus Prismen aufgebaut, und große, kompakte Aggregate. Bis zu Konzentration 1 : 300 charakteristisch. Dunkelgrün, nicht dichroitisch. Sublimierbar in grünen Kügelchen und Sternen (Anhauchen).

Bei Gegenwart anderer Salze meist einfache, scharfkantige Pyramiden. Freie Säure gibt mit Kupferacetat bis 1 : 100 sofortigen Niederschlag. Bei Gegenwart von Alkohol isodiametrische, pyramidenförmige Einzelkrystalle oder Aggregate aus dieser Grundform. Ganz einheitlicher Habitus. 20—40 μ . In Gemischen ist der Nachweis der *i*-Valeriansäure nur als Kupfersalz möglich. Erfassungsgrenze 80 γ .

C ₅ H ₁₀ O ₂	M. G. 98
C	61,2%
H	10,2%

128. n-Caprinsäure, Hexylsäure.



Öl von schwachem, unangenehmem Geruch, *F.* —1,5°⁸, *Kp.* 204,2°⁹.

Nachweis. *Eisen*- und *Kupfersalze* können (aus höchstens 2proz. neutraler wässriger Lösung) mit Essigester oder Benzol ausgeschüttelt werden¹⁰.

*Calciumsalz*¹¹. Blättchen und Spieße, die schwach polarisieren, meist unregelmäßig begrenzt. Löslich in 37 T. Wasser von 18°.

¹ SEDLITZKY: M. **8**, 565 (1887).

² JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1055 (1920).

³ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3719 (1930).

⁴ CHAPMAN: Analyst **24**, 114 (1898).

⁵ LANGHELD, ZELLEIS: B. **46**, 1175 (1913).

⁶ KLEIN, WENZL: Mik. **11**, 73 (1932).

⁷ EMICH: Mikrochemie 1926, 211.

⁸ FITTIG: A. **200**, 49 (1880).

⁹ GARTENMEISTER: A. **233**, 277 (1886).

¹⁰ AGULHON: Bull. (4) **13**, 406 (1913).

¹¹ BEHRENS: Mik. An. IV, 37 (1897).

*Bleisalz*¹. *F.* 73—74°.

*p-Phenylphenacyl ester*². *F.* 65° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Chlorphenacyl ester*³. *F.* 62,0° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacyl ester^{3,4}. Farblose, glänzende Blättchen, *F.* 72° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Jodphenacyl ester*⁴. Glänzende Blättchen, *F.* 84,0° (aus 71proz. Alkohol).

*Benzimidazol*⁵. *F.* 155—156° (aus Benzol-Petroläther), *Kp.*₁₅ 250°.

Trennung und Unterscheidung von *Buttersäure* und *Isovaleriansäure*⁶.

Nur Capronsäure gibt mit wässrigem *Zinkacetat* einen krystallinen Niederschlag, der sich beim Erwärmen teilweise löst und beim Erkalten in rhombischen Blättchen mit 1 H₂O ausfällt. Leicht löslich in heißem Alkohol, daraus wasserfrei in perlmutterglänzenden Nadeln.

Bestimmung durch *Titration*⁷ in wässrig-alkoholischer Lösung mit ⁿ/₁₀- bis ⁿ/₂₀-Lauge.

Als *Bleisalz* S. 7.

Als *Silbersalz*⁸. Durch Kochen der in Wasser suspendierten Säure mit Silberoxyd. Bei 13° lösen sich 0,0934 T. Silbersalz in 100 T. Wasser. Voluminöse Flocken (aus Wasser). *Ag* = 48,4%.

Mikrochemischer Nachweis. Auf Wasser schwimmen die Tröpfchen der Säure mit ruckweisen Bewegungen, während sich eine geringe Menge löst⁹.

*Kupfersalz*¹⁰. Lange, dünne, spießförmige Prismen, fast immer in radiär gebauten Aggregaten. Am besten mit Kupfernitrat. 40—60 μ . Erfassungsgrenze 135 γ . Aus der freien Säure mit Kupferacetat blaue Tropfen, die in Aggregate aus breiten, oft sehr kurzen Prismen übergehen. Meist nicht über 40 μ . In wässriger Lösung bis 1 : 500.

*Zinksalz*¹⁰. Flache, 6seitige Krystalle (80—100 μ), einzeln oder in Aggregaten. Daneben flügelige Gebilde. Konzentrationen bis 1 : 150 geben sofort einen Niederschlag. Man verwendet Zinksulfat oder Nitrat. In Alkohol sehr leicht löslich. Dickere Formen zeigen Auslöschung parallel zur längeren Kante. Gut kenntliche Formen bis 200 γ . Von *i-Capronat* nur bis 1 : 100 zu unterscheiden.

C ₆ H ₁₂ O ₂	M. G. 116
C	62,1%
H	10,3%

129. Isocapronsäure, Isobutylelessigsäure.



Angenehm riechendes Öl¹¹, *F.* -35°¹², *Kp.* 199,2—199,7° (korr.)¹³.

Nachweis. *p-Phenylphenacyl ester*¹⁴. *F.* 70° (aus 95proz. Alkohol).

Oxydation. In alkalischer Lösung mit Permanganat entsteht *Isocaprolacton*. *F.* 7—8°, *Kp.* 207°¹⁵.

¹ NEAVE: *Analyst* **37**, 399 (1912). ² DRAKE, BRONITSKY: *Am. soc.* **52**, 3715 (1930).

³ MOSES, REID: *Am. soc.* **54**, 2101 (1932).

⁴ JUDEFIND, REID: *Am. soc.* **42**, 1055 (1920). — SCHMIDT: *A.* **476**, 268 (1929).

⁵ SEKA, MÜLLER: *M.* **57**, 102 (1931).

⁶ FREUND: *J. pr.* (2) **3**, 232 (1871). — KOTTAL: *A.* **170**, 98 (1873).

⁷ ECKERT: *M.* **38**, 8 (1917). — ARNOLD: *Z. Nahr.* **23**, 129 (1912); **42**, 345 (1921). —

VAN DER LAAN: *Rec.* **41**, 724 (1922).

⁸ KEPFICH: *M.* **9**, 590 (1888).

⁹ BEHRENS: *Mik. An.* **IV**, 37 (1897).

¹⁰ KLEIN, WENZL: *Mik.* **11**, 73 (1932).

¹¹ FITTIG, MIELCK: *A.* **180**, 59 (1876).

¹² KAHLBAUM: *Z. phys.* **13**, 48 (1894).

¹³ LEVENE, ALLEN: *J. biol. chem.* **27**, 450 (1916).

¹⁴ DRAKE, SWEENEY: *Am. soc.* **54**, 2060 (1932).

¹⁵ FITTIG, BREDT: *A.* **208**, 59 (1881).

Beim 14tägigen Kochen (täglich 9 Stunden) mit der 3fachen Gewichtsmenge konz. Salpetersäure und 1 Vol. Wasser und allmählichem Zusatz der gleichen Menge konz. Salpetersäure wie zu Anfang, entsteht ein Sirup, der über das Kalksalz gereinigt das *Lacton der α -Oxy- α -methylglutarsäure* liefert. *F.* 68°¹. — Silbersalz Ag = 43%.

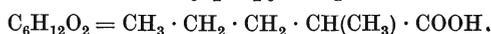
Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Mikrochemischer Nachweis². *Kupfersalz*. Charakteristische, bis zur Erkennungsgrenze 1 : 300 große Einzelkrystalle (60—100 μ) oder isodiametrische, kompakte Aggregate. Grundform Polyeder oder ganz kurzes Prisma. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Brauchbar bis 135 γ .

Zinksalz. Mit Zinksulfat. Noch bei 1 : 100 sofortige Krystallbildung. Gut entwickelte, meist langgestreckte, flache, 6eckige Krystalle, meist Aggregate (30—200 μ). In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Gut brauchbar bis 200 γ , Unterscheidung von n-Capronat nur bis zu 400 γ .

C ₆ H ₁₂ O ₂ M. G. 116	
C	62,1%
H	10,3%

130. Methylpropylelessigsäure.



Flüssig, *Kp.*₇₄₃ 193° (korr.)³.

Nachweis. *Zinksalz*⁴. Nadeln, *F.* 72° (aus Wasser von 30°).

*Bleisalz*⁵. Tafeln, *F.* 73°. Löslich in trockenem Äther.

*Silbersalz*⁴. Feine Nadelsterne (aus Wasser). Ag = 48,4%.

p-Jodphenacylester⁶. Lange, perlmutterglänzende Nadeln, *F.* 66° (aus 63proz. Alkohol, dann Ligroin).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise⁶.

131. Dimethyläthylelessigsäure.



Flüssig, *F.* -13°, *Kp.* 186—187,5°⁷.

Nachweis. *Silbersalz*⁸. Büschel feiner, seidartiger Nadeln (aus Wasser). Ag = 48,4%.

p-Phenylphenacylester⁹. *F.* 86,5° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

132. Methylisopropylelessigsäure.

Flüssig, *Kp.* 189—191°¹⁰.

Nachweis. *Calciumsalz*¹⁰. In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. Aus Alkohol schöne, kleine Krystalle mit 1 H₂O.

*Silbersalz*¹⁰. Ziemlich dicke Nadeln (aus viel Wasser). Ag = 48,4%.

p-Jodphenacylester⁶. *F.* 66° (aus Ligroin).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise⁶.

¹ BREDT: B. **14**, 1781 (1881).

² KLEIN, WENZL: Mik. **11**, 73 (1932).

³ SAIZEW: A. **193**, 351 (1878).

⁴ KELBE, WARTHA: B. **15**, 308 (1882).

⁵ LIEBERMANN, SCHEIBLER: B. **16**, 1824 (1883). — LIEBERMANN, KLEBER: B. **17**, 920 (1882).

⁶ SCHMIDT: A. **476**, 268 (1929).

⁷ FAWORSKI, SZAKARA: Russ. **50**, 58 (1923).

⁸ WISCHNEGRADSKY: A. **174**, 59 (1874).

⁹ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3719 (1930).

¹⁰ ROMBURGH: Rec. **5**, 231 (1886). — CROSSLEY, PERKIN: Soc. **73**, 16 (1898).

133. Diäthyllessigsäure.



Schwach, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit¹, *Kp.*₇₆₉ 194—194,2°².

Nachweis. *Calciumsalz*³. Prismatische Zwillinge, deren Hauptachsen sich rechtwinklig schneiden. (Aus Alkohol.)

*Silbersalz*³. Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). *Ag* = 48,4%.

*p-Jodphenacylester*⁴. Glänzende Blättchen, *F.* 54° (aus 63proz. Alkohol).

*Bishydrazid*⁵. Glänzende Nadelchen, *F.* 234° (aus Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁴.

$C_6H_{12}O_2$	M. G. 116
C	62,1%
H	10,3%

134. Heptylsäure, Önanthsäure.



Schwach talgartig riechende Flüssigkeit⁶, *F.* —12°⁷, *Kp.* 222—224°⁸, *Kp.*₁₈ 121—122°⁹.

Nachweis. *Zinksalz*¹⁰ mit $\frac{1}{2}$ H₂O. Krystallines Pulver, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem, abs. Alkohol, daraus alkoholhaltige Prismen, *F.* 131 bis 132°, wasserhaltig 91—92°.

*Cadmiumsalz*¹⁰. Mit $\frac{1}{2}$ H₂O. Blättchen (aus Alkohol), *F.* 95—96°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser.

*Quecksilbersalz*¹¹. Wasserfrei, *F.* 106,5° (aus Methylalkohol). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr leicht in Methylalkohol.

*Bleisalz*¹². Wasserfreie Blättchen, *F.* 90,5—91,5° (aus Wasser).

Bariumsalz^{10, 13}. Wasserfreie Blättchen, *F.* 240° (aus Wasser). Die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen.

Verhalten des *Eisensalzes* S. 114.

*p-Chlorphenacylester*¹⁴. *F.* 65,0° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Bromphenacylester*¹⁴. *F.* 72,0° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Jodphenacylester*¹⁴. *F.* 78,7° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Phenylphenacylester*¹⁵. *F.* 62° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

Mikrochemischer Nachweis¹⁶. *Zinksalz* mit Zinksulfat in nicht zu großem Überschuß (für Heptylate), Zinkacetat für freie Säure. Es ist aber die Verwendung der freien Säure nicht zu empfehlen. Bis 1:400 sofort Niederschlag. Nach längerer Zeit sehr regelmäßig geformte, quadratische und rechteckige, äußerst dünne Plättchen, einzeln oder in Aggregaten. Daneben größere flügelige Aggregate. Einzelkrystalle 30—50 μ , bei stärkerer Verdünnung bis 200 μ . Kenntliche Krystalle bis 13 γ . In Wasser unlöslich, in Alkohol leicht

¹ FITTIG, A. **200**, 25 (1880).

² VERKADE: Rec. **36**, 206 (1917).

³ CONRAD: A. **204**, 142 (1880).

⁴ SCHMIDT: A. **476**, 268 (1929).

⁵ FREUND, FLEISCHER: A. **379**, 35 (1911).

⁶ GRIMSHAW, SCHORLEMMER: A. **170**, 141 (1873).

⁷ PARNAS: Bioch. **28**, 291 (1910).

⁸ GUERBET: Bull. (4) **11**, 283 (1912).

⁹ PRZEWALSKI: J. pr. (2) **88**, 495 (1913).

¹⁰ FRANCHIMONT: A. **165**, 245 (1873).

¹¹ BORNWATER: Rec. **26**, 413 (1907).

¹² MEHLIS: A. **185**, 365 (1877). — NEAVE: Analyst **37**, 399 (1912).

¹³ LWOW: B. **20**, 1022 (1887).

¹⁴ MOSES, REID: Am. soc. **54**, 2101 (1932).

¹⁵ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3715 (1930).

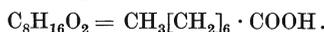
¹⁶ KLEIN, WENZL: Mik. **11**, 73 (1932).

löslich. Dickere Krystalle zeigen gerade Auslöschung. Auch für Gemische brauchbar.

Kupfersalz mit Kupfernitrat. Noch bei 1:1000 sofort Trübung. (Man arbeitet mit Salzen, nicht mit freier Säure.) Bei starken Verdünnungen muß man Kupfercarbonat anwenden. Aggregate aus einzelnen, flachen, blauen Krystallen, meist bilateral ausgebildet und sehr häufig Einzelkrystalle, deren Bildung durch Alkoholzufuhr gefördert wird. Bei 1:100 ziemlich gleichmäßig etwa 30 μ , bei 1:500 10—15 μ . Erfassungsgrenze 10—13 γ . Auch für Gemische brauchbar.

$C_7H_{14}O_2$	M. G. 130
C	64,6 %
H	10,8 %

135. Caprylsäure, Octylsäure.



Blätter, *F.* 16°¹, *Kp.* 237,5° (korr.)², *Kp.*₁₀ 123,5—124,3°^{1, 3}.

Nachweis. Mit *o-Phthalaldehyd* in der Kälte farblos, in der Hitze schmutzig blau⁴.

Das *Eisensalz*⁵ läßt sich aus wässriger Lösung mit Essigester ausschütteln. *Bleisalz*⁶. Blättchen, *F.* 83,5—84,5° (aus Alkohol).

*Strontiumsalz*⁷ dient zur Trennung von Capronat, das 11 mal leichter in Wasser löslich ist.

*p-Chlorphenacyl ester*⁸. *F.* 63,0° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacyl ester^{8, 9}. *F.* 67,4° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacyl ester^{8, 9}. *F.* 79,2° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Phenylphenacyl ester*¹⁰. *F.* 67° (aus 95proz. Alkohol).

*Benzimidazol*¹¹. *F.* 139—140° (aus Benzol-Petroläther), *Kp.*₁₅ 280°.

Bestimmung durch Titration in wässrig-alkoholischer Lösung¹².

Als *Bleisalz* S. 7.

Mikrochemischer Nachweis¹³. *Kupfersalz*. Noch über 1:1000 sofort Trübung. Man arbeitet in möglichst stark alkoholischer Lösung mit Kupfernitrat; nicht zu konzentrierte Lösungen, am besten 1:800 bis 1:1000. Kugelige, oder büschelig-nadelige, leuchtend grünblaue Aggregate (10—15 μ). Selten Einzelkrystalle. Schöner und schneller mit freier Säure und Kupferacetat, noch bei 1:5000.

Zinksalz. Noch über 1:1000 amorpher Niederschlag. Beim Stehen radiäre Büschel, unregelmäßige Formen (bis 1:3000). Freie Säure gibt nur mit Zinkacetat eine Fällung.

$C_8H_{16}O_2$	M. G. 144
C	66,7 %
H	11,1 %

¹ STEPHAN: J. pr. (2) **62**, 528 (1900).

² KAHLBAUM: Z. phys. **13**, 42 (1894).

³ SCHEIJ: Rec. **18**, 184 (1899).

⁵ DYER: J. biol. chem. **28**, 471 (1916).

⁶ NEAVE: Analyst **37**, 399 (1912).

⁸ MOSES, REID: Am. soc. **54**, 2101 (1932).

⁹ JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1055 (1920).

¹⁰ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3715 (1930).

¹¹ SEKA, MÜLLER: M. **57**, 102 (1931).

¹³ KRAFFT: B. **15**, 1692 (1882).

⁴ SEEKLES: Rec. **43**, 93 (1924).

⁷ GSELL: Ch. Ztg. **31**, 100 (1907).

¹² ARNOLD: Z. Nahr. **42**, 345 (1921).

136. Pelargonsäure, Nonylsäure.



Blättrige Krystalle, *F.* 12,5°¹, *Kp.* 252—253°². Noch flüchtig mit Wasserdampf³.

Nachweis. *Bleisalz*⁴ *F.* 94—95°; *Zinksalz*³ *F.* 131—132° (aus Alkohol); *Cadmiumsalz*³ Blättchen, *F.* 96°; *Calciumsalz*⁵ *F.* 216° (aus verd. Methylalkohol).

p-Chlorphenacylester⁶. *F.* 59,0° (aus 95proz. Alkohol).

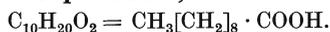
p-Bromphenacylester⁶. *F.* 68,5° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacylester⁶. *F.* 77,0° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

$C_9H_{18}O_2$	M. G. 158
C	68,3%
H	11,4%

137. Caprinsäure, Decansäure-1.



Nadeln oder rhombische Tafeln⁷, *F.* 31,5°⁸, *Kp.* 266—268° (korr.)⁹, *Kp.*₁₂ 160 bis 164°¹⁰.

Nachweis. Das *Bleisalz*⁴ schmilzt bei 100°.

Nachweis als *Calciumsalz*: REUTTER: J. pharm. Belg. 5, 341 (1923).

p-Chlorphenacylester⁶. *F.* 61,6° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacylester^{6, 11}. *F.* 67,0° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacylester^{6, 11}. *F.* 82,0° (aus 95proz. Alkohol).

*Benzimidazol*¹². *F.* 114—115° (aus Petroläther)¹³, *Kp.*₁₅ 280°.

Methylamid. *F.* 54°¹³.

Anilid. *F.* 63°¹³.

Bestimmung durch Titration in alkoholischer Lösung¹⁴.

Trennung von Caprinsäure und Caprylsäure^{13, 15}. Das Gemisch der Säurechloride wird in 10proz., auf 0° abgekühlte Methylaminlösung eingetrofft. Das Caprinsäuremethylamid scheidet sich als in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, während die beiden anderen Verbindungen in Lösung bleiben.

Mikrochemischer Nachweis¹⁶. *Calciumsalz*. Nadeln und rechtwinklige Blättchen (60 μ). — *Zinksalz*. Sehr schwer löslich. Kleine Nadeln (15 μ) aus heißer, sehr verdünnter Lösung.

$C_{10}H_{20}O_2$	M. G. 172
C	69,8%
H	11,6%

138. Undecylsäure.



Schuppen, *F.* 29—30° (aus Aceton)¹⁷, *Kp.*₂₈ 179°¹⁸.

Nachweis. *p*-Chlorphenacylester⁴. *F.* 60,2° (aus 95proz. Alkohol).

¹ KRAFFT: B. 15, 1692 (1882). ² WALBAUM, STEPHAN: B. 33, 2304 (1900).

³ ZINCKE, FRANCHIMONT: A. 164, 335 (1872).

⁴ NEAVE: Analyst 37, 399 (1912). ⁵ HARRIES: A. 343, 358 (1905).

⁶ MOSES, REID: Am. soc. 54, 2101 (1932).

⁷ HANS MEYER, ECKERT: M. 31, 1238 (1910). ⁸ HOUBEN: B. 35, 3592 (1902).

⁹ BRAUN, SOBECKI: B. 44, 1471 (1911). ¹⁰ HALLER, LASSIEUR: C. r. 150, 1015 (1910).

¹¹ JUDEFIND, REID: Am. soc. 42, 1055 (1920).

¹² SEKA, MÜLLER: M. 57, 103 (1931). ¹³ KOOLHAAS: Rec. 51, 464 (1932).

¹⁴ ARNOLD: Z. Naht. 42, 345 (1921). — VAN DER LAAN: Rec. 41, 724 (1922).

¹⁵ GSELL: Ch. Ztg. 31, 100 (1907). ¹⁶ Behrens IV, 39 (1897).

¹⁷ LEVENE, WEST: J. biol. chem. 18, 464 (1914).

¹⁸ PICKARD, KENYON: Soc. 103, 1947 (1913).

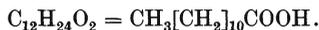
p-Bromphenacylester¹. *F.* 68,2° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacylester¹. *F.* 81,8° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₁₁ H ₂₂ O ₂	M. G. 186
C	70,9%
H	11,8%

139. Laurinsäure.



Nadeln, *F.* 47,5—48° (aus Alkohol)², *Kp.*₁₅ 176°³.

Bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar, aber noch flüchtig mit Wasserdampf⁴.

Nachweis. *Bleisalz*⁵. *F.* 104,6—108°⁵. Man schüttelt ätherische Laurinsäurelösung einige Minuten mit Bleioxyd, verdunstet den Äther im Vakuum, trocknet im Vakuum im Toluolbad und bestimmt die Gewichtszunahme.

*Silbersalz*⁷. Praktisch unlöslich in Wasser (1000 T. Wasser lösen bei 15° 0,001 T., bei 100° 0,405 T. Säure) und Alkohol (1000 T. lösen bei 15° 0,323, beim Siedepunkt 0,824 T. Säure). *F.* 212—213°⁶.

*Magnesiumsalz*⁸. Löslich in heißem Glycerin. Fällt in der Kälte sehr langsam in Flocken aus. *F.* 150,4°⁶. Noch 0,2 mg Laurinsäure lassen sich auch bei Gegenwart von Myristinsäure und Caprinsäure (3 mg) nachweisen.

Das Kaliumsalz wird in neutraler Lösung mit Glycerin (3 : 10 Wasser) im Wasserbade erhitzt und mit Magnesiumsulfat (150 g im Liter) versetzt. Man läßt erkalten und filtriert nach 24 Stunden. Löslichkeitskorrektur: für 1 cem wässrige Lösung 0,0126 mg Magnesiumlaurat.

*Lithiumsalz*⁹. Glänzende Schuppen (aus Alkohol).

p-Phenylphenacylester¹⁰. *F.* 84° (aus 95proz. Alkohol).

*Phenacylester*¹¹. Lange, weiche Nadeln, *F.* 48—49° (aus 95proz. Alkohol).

p-Chlorphenacylester^{11, 12}. Glänzende Schuppen, *F.* 70° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacylester^{11, 12}. Glänzende Schuppen, *F.* 76° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacylester¹². Glänzende Platten, *F.* 85,8° (aus 95proz. Alkohol).

*Benzimidazol*¹³. *F.* 101—103° (aus Benzol durch Ligroin), *Kp.*₁₅ 300°.

Bestimmung durch *Titration* in alkoholischer Lösung mit ⁿ/₂₀-Barytlaug und Phenolphthalein^{5, 9}.

Als *Magnesium- oder Bleisalz* s. oben.

C ₁₂ H ₂₄ O ₂	M. G. 200
C	72,0%
H	12,0%

¹ NEAVE: Analyst **37**, 399 (1912).

² STOHMANN, WILSING: J. pr. (2) **32**, 88 (1885). — LEVENE, WEST: J. biol. chem. **18**, 465 (1914).

³ KRAFFT, WEILANDT: B. **29**, 1324 (1896).

⁴ OUDEMANS: J. pr. (1) **99**, 409 (1866).

⁵ BOSSHARD, COMTE: Hel. **1**, 251 (1918).

⁶ JACOBSON, HOLMES: J. biol. chem. **25**, 55 (1916).

⁷ OUDEMANS: J. pr. (1) **89**, 215 (1863).

⁸ GROSSFELD, MIERMEISTER: Z. Leb. **56**, 167, 423 (1928).

⁹ PARTHEIL, FÉRIÉ: Arch. **241**, 556 (1903).

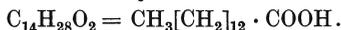
¹⁰ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3715 (1930).

¹¹ HANN, REID, JAMIESON: Am. soc. **52**, 819 (1930).

¹² MOSES, REID: Am. soc. **54**, 2101 (1932).

¹³ SEKA, MÜLLER: M. **57**, 103 (1931).

140. Myristinsäure.



Blättchen, *F.* 57,5—58°¹ (aus Alkohol), *Kp.*₁₀₀ 250° (korr.), *Kp.*₁₅ 196,5°².

Nachweis. *Lithiumsalz*^{3, 4}. Farblose Schuppen, *F.* 223,6—224,2° (aus Alkohol).

Silbersalz^{4, 5}. Amorphes Pulver, *F.* 211°. *Ag* = 32,2%.

Bleisalz^{4, 5, 6}. Amorphes Pulver, *F.* 108,6—108,8°.

*Magnesiumsalz*⁵ mit 3 H₂O. Kleine Nadeln, *F.* (wasserfrei) 131,6°. In 50proz. Alkohol viel leichter löslich, als die Salze der Palmitin- und Stearinsäure (Anwendung zur Trennung)⁴ (aus Alkohol).

*Phenacylester*⁷. Weiche Platten, *F.* 56° (aus 95proz. Alkohol).

p-Chlorphenacylester^{7, 8}. Glänzende Schuppen, *F.* 76,0° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacylester^{7, 8}. Glänzende Plättchen, *F.* 81,0° (aus 95proz. Alkohol).

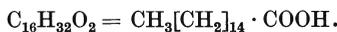
*p-Jodphenacylester*⁷. *F.* 89,8° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise⁹.

Als *Bleisalz* S. 7.

C ₁₄ H ₂₈ O ₂	M. G. 228
C	73,7%
H	12,3%

141. Palmitinsäure.



Schuppen, *F.* 63,5—64°¹⁰ (aus Alkohol), *Kp.*₁₀₀ 271,5°¹¹, *Kp.*₁₅ 215° (korr.)¹¹, *Kp.* 339—356°¹².

Nachweis. *Lithiumsalz*¹³. Kleine, glänzende Schuppen (aus Alkohol).

*p-Aminoazobenzolderivat*¹⁴. *F.* 121,5—122,5° (aus Methylalkohol).

Phenacylester^{15, 16}. Glänzende, flache Schuppen, *F.* 63° (aus 95proz. Alkohol).

p-Chlorphenacylester^{7, 8, 17}. Glänzende, weiche Nadeln, *F.* 82,0° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacylester^{7, 8}. Glänzende Schuppen, *F.* 86° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacylester^{8, 17}. Platten *F.* 94,2° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Nitrobenzylester*¹⁸. *F.* 42,5° (aus 80proz. Alkohol).

*Benzimidazol*¹⁹. *F.* 91—92° (aus Alkohol oder Äther), *Kp.*₁₅ 300°.

Trennung von niederen Fettsäuren als Magnesiumsalz: KREIS, HAFNER: B. 36, 2766 (1903). — BERTRAM: Öl- u. Fettind. 45, 733 (1926).

Von Stearinsäure als Phenacylester: RATHER, REID: Am. soc. 43, 632 (1921).

Von Stearinsäure und Myristinsäure²⁰: Aus einer Lösung von 1 g der Kaliumsalze in 100 ccm 90proz. Aceton krystallisiert bei 46° das Stearat, bei 30—28°

¹ KRAFFT: B. 15, 1724 (1882). — PARTHEIL, FÉRIÉ: Arch. 241, 556 (1903). — TWITCHELL: Ind. eng. ch. 9, 581 (1817). — LEVENE, WEST: J. biol. chem. 18, 466 (1914).

² KRAFFT: B. 16, 1719 (1883). ³ PARTHEIL, FÉRIÉ: Arch. 241, 556 (1903).

⁴ JACOBSON, HOLMES: J. biol. chem. 25, 29 (1914). ⁵ HEINTZ: A. 92, 293 (1854).

⁶ NEAVE: Analyst 37, 399 (1912).

⁷ HANN, REID, JAMIESON: Am. soc. 52, 818 (1930).

⁸ MOSES, REID: Am. soc. 54, 2101 (1932).

⁹ PARTHEIL, FÉRIÉ: Arch. 241, 566 (1903). — ARNOLD: Z. Nahr. 23, 129 (1912); 42, 345 (1921). — REUTTER: J. pharm. Belg. 5, 341 (1923).

¹⁰ LEVENE, WEST: J. biol. chem. 18, 467 (1914).

¹¹ KRAFFT: B. 16, 1721 (1913).

¹² CARNELLEY, WILLIAMS: B. 12, 1360 (1879).

¹³ PARTHEIL, FÉRIÉ: Arch. 241, 555 (1903).

¹⁴ ESCHER: Hel. 12, 27 (1929).

¹⁵ HANN, REID, JAMIESON: Am. soc. 52, 555 (1930).

¹⁶ RATHER, REID: Am. soc. 41, 83 (1929). ¹⁷ JUDEFIND, REID: Am. soc. 42, 1043 (1920).

¹⁸ LYONS, REID: Am. soc. 39, 1733 (1917).

¹⁹ SEKA, MÜLLER: M. 57, 103 (1931).

²⁰ FACCHINI, DORTA: Ch. News 19, 77 (1912).

das Palmitat. Myristinsaures Kalium bleibt noch bei Zimmertemperatur in Lösung. Die Trennung ist nicht quantitativ.

Von Ölsäure S. 119.

Bestimmung durch *Titration* in alkoholischer Lösung¹.

Als *Bleisalz* S. 7. *F.* des Bleisalzes 112°².

C ₁₆ H ₃₂ O ₂ M. G. 256	
C	75,0%
H	12,5%

142. Margarinsäure, n-Heptadecylsäure, Daturinsäure.



Dünne Platten³, *F.* 60,5° (korr.). Aus Petroläther⁴. *Kp.*₁₀₀ 227°⁵.

Nachweis. *Zinksalz*. Mikroskopische Nadeln, *F.* 126,6° (aus Alkohol). Fast unlöslich bei Zimmertemperatur in abs. Alkohol. (BÖHMER, LIMPRICHT⁴.)

*Magnesiumsalz*⁷. *F.* 137—142° (aus Alkohol).

Methylester^{3,7}. Nadeln, *F.* 30° (aus verd. Alkohol), *Kp.*₉ 184—187°⁸.

*Äthylester*³. *F.* 27,5°.

*Äthylenglykolheptadecylat*³



Mit Glykol bei 180°. Schuppen, *F.* 53,2° (aus verd. Alkohol).

Schmelzpunkte von Margarinsäure-Palmitinsäure-Gemischen⁶.

Margarinsäure %	Palmitinsäure %	Schmelzpunkt bei °C
100	0	59,5
83,7	16,3	55—56
72,0	28,0	54,5—56
63,1	36,9	54,5—55,5
50,0	50,0	56—57,5
30,8	69,2	58,5—59,5
20,0	80,0	59,5—60
0	100	62

*Äthylenglykoldiheptadecylat*³ C₃₆H₇₀O₄. Platten, *F.* 70,4° (aus verd. Alkohol).

p-Bromphenacylester⁹. *F.* 78,2° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacylester⁹. *F.* 88,8° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise¹⁰.

C ₁₇ H ₃₄ O ₂ M. G. 270	
C	75,6%
H	12,6%

143. Stearinsäure.



Blättchen, *F.* 71,5—72°¹¹ (aus Alkohol), *Kp.*₁₀₀ 291° (korr.)¹², *Kp.*₁₇ 238°¹³, *Kp.*_{0,25} 158—160°¹⁴.

¹ KANITZ: B. **36**, 402 (1903). — PARTHEIL, FÉRIÉ: Arch. **241**, 554 (1003). — SCHWARZ: Z. öff. **1905**, 301. — COHN: B. **38**, 3781 (1905). — HOLDE, SCHWARZ: B. **40**, 88 (1907). — BISHOP, KITTREDGE, HILDEBRAND: Am. soc. **44**, 135 (1922).

² NEAVE: Analyst **37**, 399 (1912)

³ RUTTAN: Eighth int. Congr. appl. Chem. **25**, 431 (1913).

⁴ LE SUEUR: Soc. **85**, 836 (1904). — BÖMER, LIMPRICHT: Z. Nahr. **23**, 641 (1912).

⁵ KRAFFT: B. **12**, 1672 (1879). ⁶ HANS MEYER, BEER: M. **33**, 329 (1912).

⁷ HANS MEYER, ECKERT: M. **31**, 1240 (1910). ⁸ LIPP, KOVÁCS: J. pr. (2) **99**, 253 (1919).

⁹ JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1055 (1920). ¹⁰ HANS MEYER, BEER: M. **33**, 327 (1912).

¹¹ WAGNER, MUESMANN, LAMPART: Z. Nahr. **28**, 244 (1914). — SAIZEW: Russ. **17**, 425 (1885).

¹² KRAFFT: B. **16**, 1722 (1883). ¹³ PARTHEIL, FÉRIÉ: Arch. **241**, 551 (1903).

¹⁴ E. FISCHER, HARRIES: B. **35**, 2162 (1902).

Nachweis. *Bleisalz*¹. *F.* 125°.

*Lithiumsalz*². Kleine Schuppen, *F.* 220—221,5° (aus Alkohol).

*Phenacylester*³. Matte, baumwollartige Nadeln⁴, *F.* 69° (aus verd. Alkohol).

*p-Phenylphenacylester*⁵. *F.* 91° (aus 95proz. Alkohol).

p-Chlorphenacylester^{6, 7}. Mikrokrystalline Nadeln⁴, *F.* 86° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacylester^{6, 7}. Glänzende Plättchen⁴, *F.* 90° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacylester^{6, 7}. *F.* 97,2° (aus 95proz. Alkohol).

*Stearohydroxamsäure*⁸. *F.* 104° (aus Alkohol).

*p-Aminoazobenzolderivat*⁹. *F.* 123—124° (aus Methylalkohol).

*Benzimidazol*¹⁰. *F.* 90—91° (aus Alkohol oder Äther), *Kp.*₁₃ 310°.

Bestimmung durch Titration in alkoholischer, am besten amyalkoholischer Lösung¹¹.

Als *Bleisalz* S. 7.

Trennung von Ölsäure. Ammoniumstearat ist in konz. wässrigem und alkoholischem Ammoniak schwer löslich. FALCIOLA: 40 II, 225 (1910). — DAVID: C. r. 151, 756 (1910).

Schmelzpunkte von Palmitin-Stearinsäure-Gemischen¹².

Palmitinsäure %	Schmelzpunkt bei °C	Palmitinsäure %	Schmelzpunkt bei °C
100	62,0	40	60,3
90	60,1	30	62,9
80	57,5	20	65,3
70	55,1	10	67,2
60	56,3	0	69,2
50	56,6		

Schmelzpunkte von Arachinsäure-Stearinsäure-Gemischen¹³.

Arachinsäure %	Stearinsäure %	Schmelzpunkt bei °C	Arachinsäure %	Stearinsäure %	Schmelzpunkt bei °C
100	0	75°	40,0	60,0	60,5—61,5
90,9	9,1	73—73,5	33,3	66,7	60,5—62
83,4	16,6	69,5—70	25,0	75,0	62,5—64
76,9	23,1	67,5—68,5	20,0	80,0	63,5—64,5
71,4	28,6	66—67	16,6	83,4	65—67
66,7	33,3	64—64,5	14,2	85,8	65,5—67,5
62,5	37,5	63—64	12,5	87,5	65,5—67,5
58,7	41,3	62—63	10,5	89,5	66—67
55,5	44,5	61,5—62,5	4,8	95,2	67,5—68
50,0	50,0	61,5—62,5	0	100	69
45,0	55,0	61—62			

¹ NEAVE: *Analyst* 37, 399 (1912).

² PARTHEIL, FÉRIÉ: *Arch.* 241, 552 (1903). — JACOBSON, HOLMES: *J. biol. chem.* 25, 31 (1916).

³ RATHER, REID: *Am. soc.* 41, 83 (1919); 43, 629 (1921).

⁴ HANN, REID, JAMIESON: *Am. soc.* 52, 819 (1930).

⁵ DRAKE, BRONITSKY: *Am. soc.* 52, 3715 (1930).

⁶ JUDEFIND: *Am. soc.* 42, 1043 (1920). ⁷ MOSES, REID: *Am. soc.* 54, 2101 (1932).

⁸ LEWIS: *Bioch. J.* 20, 1356 (1926). ⁹ ESCHER: *Hel.* 12, 27 (1929).

¹⁰ SEKA, MÜLLER: *M.* 57, 104 (1931).

¹¹ KANTZ: *B.* 36, 402 (1903). — PARTHEIL, FÉRIÉ: *Arch.* 241, 554 (1903). — GROSSFELD: *Z. Leb.* 58, 209 (1929) — *Ap.Ztg.* 44, 1387, 1403 (1929).

¹² DUBOVITZ: *Seif. Ztg.* 38, 1164 (1911).

¹³ HANS MEYER, BEER: *M.* 34, 1202 (1913). — HANS MEYER, BROD, SOYKA: *M.* 34, 1141 (1913).

Schmelzpunkte von Gemischen der Lignocerinsäure und Stearinsäure¹.

Lignocerinsäure %	Stearinsäure %	Schmelzpunkt bei °C	Lignocerinsäure %	Stearinsäure %	Schmelzpunkt bei °C
100	0	79,5—80	44,1	55,9	65,5—67
90,7	9,3	74—75	40,1	59,9	65—66
83	17	72,5—73	35,4	64,6	63,5—64,5
71,1	28,9	70—71	30	70	63—64
65,5	34,5	68—68,5	24,3	75,7	63,5—64
60,1	39,9	67—68	16,8	83,2	65,5—66,5
55,4	44,6	66,5—67,5	9,2	90,8	66,5—67
50	50	66—67,5	0	100	69

C ₁₈ H ₃₆ O ₂ M. G. 284	
C	76,0%
H	12,7%

144. Arachinsäure.



Kleine, glänzende Blättchen, *F.* 77°^{2, 3} (aus 90proz. Alkohol oder Benzin), *Kp.* 328°⁴, *Kp.*₁₈ 240—250°⁵.

Nachweis. *Phenacylester*⁶. Weiches Pulver, *F.* 85—86° (aus 95proz. Alkohol).

p-Chlorphenacylester⁶. Mikrokrystalline Aggregate, *F.* 86° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacylester⁶. Matte, mikrokrystalline Aggregate, *F.* 89° (aus 95proz. Alkohol).

Nachweis in Ölen: NORMANN, HUGEL: *Ch. Ztg.* **37**, 815 (1913). — KREIS, ROTH: *Z. Nahr.* **25**, 81 (1913). — KERR: *Ind. eng. ch.* **8**, 904 (1916). — FACCHINI, DORTA: *Ch. Ztg.* **38**, 18 (1914). — PRITZKER, JUNGKUNZ: *Z. Nahr.* **42**, 232 (1921). — REUTTER: *J. pharm. Belg.* **5**, 341 (1923).

Bestimmung durch Titration in alkoholischer Lösung mit alkoholischer^{2, 4} Lauge.

Als *Bleisalz* S. 7.

Siehe ferner TORTELLI, RUGGERI: *G.* **28 I**, 310 (1898); **28 II**, 1 (1898). — BENZ: *Z. Leb.* **64**, 392, 486 (1932).

Schmelzpunkte von Arachinsäure-Palmitinsäure-Gemischen⁷.

Arachinsäure %	Palmitinsäure %	Schmelzpunkt bei °C	Arachinsäure %	Palmitinsäure %	Schmelzpunkt bei °C
100	0	74	50,0	50,0	58—59,5
90,9	9,1	72,5—73	33,3	66,7	55—57,5
84,4	15,6	68—68,5	25,0	75,0	55—56,5
76,9	23,1	66—67	20,0	80,0	55,5—57,5
71,4	28,6	64—64,5	16,6	83,4	56,5—58
66,7	33,3	62,5—63,5	14,2	85,8	57,0—58
62,5	37,5	62—63	12,5	87,5	57,5—58,5
58,7	41,3	60—61,5	10,5	89,5	58,5—59,5
55,5	44,5	59—60,5	4,8	95,2	60,5—61
52,6	47,4	58,5—60	0	100	62,5

¹ HANS MEYER, BEER: *M.* **34**, 1202 (1913). — HANS MEYER, BROD, SOYKA: *M.* **34**, 1141 (1913).

² BACZEWSKI: *M.* **17**, 530 (1896). — BLEYBERG, ULRICH: *B.* **64**, 2513 (1931). 75,5—77,7°.

³ LEVENE, WEST, VAN DER SCHEER: *J. biol. chem.* **20**, 525 (1915).

⁴ HANS MEYER, BROD, SOYKA: *M.* **34**, 1139 (1913).

⁵ POWER, SALWAY: *Am. soc.* **32**, 370 (1910).

⁶ HANN, REID, JAMESON: *Am. soc.* **52**, 819 (1930).

⁷ HANS MEYER, BROD: *M.* **34**, 1202 (1913).

Schmelzpunkte von Gemischen der Lignocerinsäure und Arachinsäure¹.

Lignocerinsäure %	Arachinsäure %	Schmelzpunkt bei °C	Lignocerinsäure %	Arachinsäure %	Schmelzpunkt bei °C
100	0	79,5—80	45,2	54,8	67,5—68,5
90,9	9,1	75,5—76	40,6	59,4	67—68
83	17	73—73,5	35,1	64,9	67—68
76,5	23,5	72—72,5	30,5	69,5	67,5—68,5
70	30	70,5—71,5	25,3	74,7	68—68,5
64,6	35,4	69—70	17,9	82,1	68,5—69
59,2	40,8	68,5—70	10,1	89,9	70,5—71
50	50	68—69	0	100	75

C ₂₀ H ₄₀ O ₂ M. G. 312	
C	76,9%
H	12,8%

145. Behensäure.



Nadeln, *F.* 84°^{2, 3, 4} (aus Alkohol), *Kp.*_{15—16} 262—265°³.

Schmelzpunkte der Gemische mit Stearinsäure (Gemisch 1 : 1, *F.* 69°): NORMANN, HUGEL: *Ch. Umsch.* **23**, 131 (1916). — Mit Erucasäure, Brassidinsäure, Isoerucasäure: MASCARELLI, SANNA: *G.* **45 II**, 216, 335 (1915). — Mit Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure: TWITCHELL: *Ind. eng. ch.* **6**, 566 (1914); **9**, 582 (1917).

Nachweis. *Lithiumsalz*⁴. *F.* 192—196° (aus Alkohol).

*Methylester*⁴. Schuppen, *F.* 55° (aus Methylalkohol).

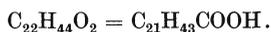
*Äthylester*⁵. *F.* 48—49° (aus Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁴.

Schmelzpunkte von Gemischen der Behen- und Isobehensäure⁴.

Behensäure %	Isobehensäure %	Schmelzpunkt bei °C	Behensäure %	Isobehensäure %	Schmelzpunkt bei °C
0	100	75,0	67,0	33,0	76,5
9,0	91,0	75,0	80,9	19,1	78,5
17,6	82,4	74,5	100,0	0	84
30,1	69,9	76,5			

146. Isobehensäure.



Perlmutterglänzende Blättchen, *F.* 75° (aus Eisessig oder Petroläther)⁶.

Nachweis. *Lithiumsalz*⁶. *F.* 210° (u. Zers.) aus Alkohol.

*Methylester*⁶. Schimmernde Blättchen, *F.* 54° (aus Methylalkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁶.

¹ HANS MEYER, BROD, SOYKA: *M.* **34**, 1139 (1913).

² LEVENE, WEST, VAN DER SCHEER: *J. biol. chem.* **20**, 527 (1915).

³ MASCARELLI, TOSCHI: *G.* **45 I**, 315 (1915).

⁴ HANS MEYER, BROD, SOYKA: *M.* **34**, 1124 (1913).

⁵ VÖLCKER: *A.* **64**, 344 (1857). — BLEYBERG, ULRICH: *B.* **64**, 2504 (1931). 81,7—81,9°.

⁶ HANS MEYER, BROD, SOYKA: *M.* **34**, 1113 (1913).

Schmelzpunkte von Gemischen der Methylester der Behen- und Isobehensäure¹.

Behensäure-methylester %	Isobehensäure-methylester %	Schmelzpunkt bei °C	Behensäure-methylester %	Isobehensäure-methylester %	Schmelzpunkt bei °C
0	100	54	52,8	47,2	53,5
4,9	95,1	53—54	65,9	34,1	53,5
8,0	92,0	52,5	78,6	21,4	23,8
11,0	89,0	53	90,0	10,0	54,0
18,3	81,7	53	94,2	5,8	54,0
23,9	76,1	53	100	0	55
37,0	63,0	53,5			

C ₂₂ H ₄₄ O ₂ M. G. 340	
C	77,6%
H	12,9%

147. Trikosancarbonsäure-1, n-Tetrakosensäure.



Perlmutterglänzende Blättchen, *F.* 87,5—88° (aus Eisessig)^{1, 2}.

Nachweis. *Lithiumsalz*¹. *F.* 210—218° (u. Zers.).

*Methylester*¹. Glänzende Schüppchen, *F.* 59,5—60° (aus Methylalkohol).

*Äthylester*². *F.* 56—57° (korr.) aus Aceton, *Kp.*_{0,24} 198—199°.

*1-Bromtetrakosensäure*¹. Krystallines Pulver, *F.* 73,5° (aus Petroläther).

Methylester. Glänzende Blättchen, *F.* 57° (aus Methylalkohol).

Bestimmung durch *Titration*¹ in üblicher Weise.

Mischungsschmelzpunkte von Tetrakosensäure und Lignocerinsäure¹.

Tetrakosensäure %	Lignocerinsäure %	Schmelzpunkt bei °C	Tetrakosensäure %	Lignocerinsäure %	Schmelzpunkt bei °C
100	0	85,5—86	41,9	58,1	79,5—81
87,7	12,3	83—84	34,8	65,2	79—80,5
80	20	82—83	28,1	71,9	79—80
74,9	25,1	82—82,8	19,3	80,7	79—80
67,4	32,6	81—82	10,8	89,2	78,5—79
60,5	39,5	80,5—81,5	7,3	92,7	78,8—79
54,4	45,6	80,5—81,5	0	100	79,5—80
47,3	52,7	80—81			

Mischungsschmelzpunkte von Tetrakosensäuremethylester und Lignocerinsäuremethylester¹.

Tetrakosensäure-methylester %	Lignocerinsäure-methylester %	Schmelzpunkt bei °C	Tetrakosensäure-methylester %	Lignocerinsäure-methylester %	Schmelzpunkt bei °C
100	0	59,5—60	33,3	66,7	56,5—57,5
84,4	15,6	57—58,5	26,4	73,6	56,5—57,5
77	23	57—58,5	16,9	83,1	56—57
63,8	36,2	57—58	11,3	88,7	56—57,5
57,5	42,5	57—57,5	6,5	93,5	56,5—57,5
50,8	49,2	57—57,5	0	100	57—57,5
41,4	58,6	57—57,5			

C ₂₄ H ₄₈ O ₂ M. G. 368	
C	78,3%
H	13,0%

¹ HANS MEYER, BROD, SOYKA: M. 34, 1133 (1913).

² LEVENE, WEST, ALLEN, VAN DER SCHEER: J. biol. chem. 23, 75 (1915). — LEVENE, TAYLOR: J. biol. chem. 39, 912 (1919). — Beilstein IV, Erg. 2, 181 (1929). — BLEYBERG, ULRICH: B. 64, 2513 (1931). 86,0—86,3°.

148. Lignocerinsäure.



Verfilzte Nadeln, *F.* 80—80,5° (aus Alkohol oder Eisessig)^{1, 2}.

Nachweis. *Lithiumsalz*^{1, 3}. *F.* 189—194° (aus Methylalkohol).

*Bleisalz*⁴. *F.* 117°. Leicht löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Äther.

Chlorid. *F.* 40°^{5, 6}.

Methylester^{5, 7, 8, 9, 10}. *F.* 57—57,5° (aus Petroläther).

*Äthylester*⁵. *F.* 56°.

*Phenylester*¹⁰. Nadeldrusen und Rosetten, *F.* 69° (aus abs. Alkohol, dann Essigester).

*Phenacylester*¹¹. Weiches Pulver, *F.* 87—88° (aus 95proz. Alkohol).

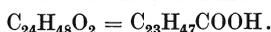
p-*Chlorphenacylester*¹¹. Weiches Pulver, *F.* 99—100° (aus 95proz. Alkohol).

p-*Bromphenacylester*¹¹. Mattes, mikrokristallines Pulver, *F.* 90—91° (aus 95proz. Alkohol).

α-*Bromlignocerinsäure*^{5, 10}. Rhomboeder, *F.* 68,5° (aus Eisessig). Methylester *F.* 46—47° (aus Methylalkohol).

Bestimmung durch *Titration* in alkoholischer oder Ligroinlösung mit alkoholischer Lauge^{5, 8}.

149. Carnaubasäure.



Silberglänzende Blättchen, *F.* 74° (aus Eisessig)¹².

Nachweis. *Lithiumsalz*¹². Krystallines Pulver, *F.* 215—216° (Bräunung) aus Alkohol.

Bleisalz^{12, 13}. *F.* 109—110°.

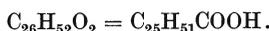
*Methylester*¹². *F.* 54—55° (aus Methylalkohol).

*Äthylester*¹². *F.* 49—50°.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise¹².

$C_{24}H_{48}O_2$	M. G. 352
C	78,3%
H	13,0%

150. Cerotinsäure.



Feine Nadeln, *F.* 78—78,5° (aus Alkohol oder Eisessig)^{14, 15}.

Nachweis. *Bleisalz*¹⁶. Nadeln, *F.* 112,5—113,5° (aus Benzol).

¹ HANS MEYER, BROD, SOYKA: M. **34**, 1116 (1913).

² LEVENE, JACOBS: J. biol. chem. **12**, 386 (1912). — ROSENHEIM, MACLEAN: Bioch. J. **9**, 106 (1915).

³ LEVENE, WEST: J. biol. chem. **18**, 477 (1914).

⁴ HELL, HERMANS: B. **13**, 1713 (1880). — THERFELDER: Z. physiol. **85**, 56 (1913). — BAUER, MITSOTAKIS: Ch. Umsch. **35**, 275 (1928).

⁵ HANS MEYER, BROD, SOYKA: M. **34**, 1133 (1913).

⁶ BRIGL, FUCHS: Z. physiol. **95**, 183 (1915).

⁷ LEVENE, JACOBS: J. biol. chem. **12**, 386 (1912).

⁸ HELL, HERMANS: B. **13**, 1713 (1880). — THERFELDER: Z. physiol. **85**, 56 (1913). — BAUER, MITSOTAKIS: Ch. Umsch. **35**, 275 (1928).

⁹ DUNHAM, JACOBSON: Z. physiol. **64**, 307 (1922).

¹⁰ BRIGL, FUCHS: Z. physiol. **119**, 300 (1922).

¹¹ HANN, REID, JAMIESON: Am. soc. **52**, 819 (1930).

¹² HANS MEYER, ECKERT: M. **31**, 1233 (1910).

¹³ STÜRCKE: A. **223**, 306 (1884).

¹⁴ RIGG: Trans. New Zealand Inst. **44**, 274 (1912).

¹⁵ LIPP, KUHN: J. pr. (2) **86**, 189 (1912).

¹⁶ NAFZGER: A. **224**, 237 (1884).

*Magnesiumsalz*¹. Pulver, *F.* 174—176°.

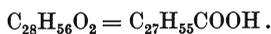
*Methylester*². Perlmutterglänzende Blättchen, *F.* 60° (aus Methylalkohol).

*Äthylester*³. Blättchen, *F.* 58,5—59° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise¹.

C ₂₆ H ₅₂ O ₂	M. G. 396
C	78,8%
H	13,1%

151. Montansäure.



Seidenglänzende Schuppen, *F.* 86° (aus Eisessig). Zu Büscheln vereinigte Nadelchen (aus Essigester)⁴.

*Nachweis. Chlorid*⁴. Blätter, *F.* 67,5—68,5° (aus hochsiedendem Petroläther).

*Amid*⁴. Krystallines Pulver, *F.* 112° (aus Alkohol).

Methylester^{4, 5}. Seidenglänzende Schuppen, *F.* 68,5° (aus Methylalkohol oder Petroläther).

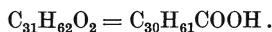
*Äthylester*⁵. Nadeln, *F.* 67° (aus Alkohol).

α-Brommontansäure^{4, 5}. Hexagonale Tafeln, *F.* 77° (aus Eisessig und Petroläther). Äthylester Blättchen, *F.* 62—63° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise⁴.

C ₂₈ H ₅₆ O ₂	M. G. 424
C	79,2%
H	13,2%

152. Melissinsäure.



Nadeln oder glänzende Schuppen, *F.* 91° (aus abs. Alkohol)^{6, 7}.

Nachweis. Chlorid. F. 60°⁷.

*Methylester*⁷. Seidenglänzende Nadeln, *F.* 74,5° (aus Ligroin).

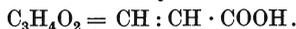
*Äthylester*⁷. Nadelchen, *F.* 73° (aus Alkohol).

*α-Brommelissinsäure*⁷. Körnige Krystalle, *F.* 79,5°. Äthylester Nadeln, *F.* 65° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₃₁ H ₆₂ O ₂	M. G. 466
C	79,8%
H	13,3%

153. Acrylsäure.



Stechend nach Essigsäure riechende Flüssigkeit⁸, *F.* 13°⁹. Schief abgeschnittene Prismen oder fast quadratische Tafeln¹⁰, *Kp.* 140,8—141°¹⁰. Beim Kochen tritt Polymerisation ein¹⁰.

¹ DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ: B. **31**, 103 (1898).

² LIPP, KUHN: J. pr. (2) **86**, 189 (1912).

³ RIGG: Trans. New Zealand Inst. **44**, 274 (1912).

⁴ HANS MEYER, BROD: M. **34**, 1148 (1913). — TROPSCH, KREUTZER: Brennst. **3**, 197 (1922).

⁵ RIGG: Trans. New Zealand Inst. **44**, 283 (1912).

⁶ STÜRCKE: A. **223**, 296 (1884). — SCHALFEJEW: B. **9**, 278 (1876.) — HEIDUSCHKA, GAREIS: J. pr. (2) **99**, 310 (1919).

⁷ MARIE: A. ch. (7) **7**, 198 (1896).

⁸ REDTENBACHER: A. **47**, 134 (1843). — CASPARY, TOLLENS: A. **167**, 254 (1873).

⁹ RIIBER, SCHETELIG: Z. phys. **48**, 348 (1904). ¹⁰ BIILMANN: J. pr. (2) **61**, 494 (1900).

Nachweis. *Mercurosalz*^{1, 2}. Tafeln. Sehr schwer löslich. Zerfällt leicht unter Bildung von Oxyhydroxymercuripropionsäureanhydrid und Quecksilber.

*Silbersalz*³. Prismen, aus Wasser.

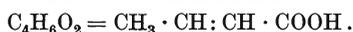
*Bleisalz*⁴. Lange Nadeln (aus Alkohol).

*Hydroxamsäure*⁵. Flocken, *F.* 115—116° (aus Alkohol durch Äther). Gibt intensive Rotfärbung mit Eisenchlorid.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₃ H ₄ O ₂	M. G. 72
C	50,0%
H	5,6%

154. α -Crotonsäure.



Nadeln oder monokline Prismen⁶. Riecht schwach buttersäureähnlich. *F.* 72°^{6, 7} (aus Wasser^{6, 7} oder Ligroin⁸), *Kp.* 189° (korr.)⁹. Löslich in 12,5 T. Wasser von 15°⁹.

Nachweis. *Amid*¹⁰. Dünne Nadeln, *F.* 159,5—160° (aus Aceton).

*Hydrazidchlorhydrat*¹¹. Nadeln, *F.* 173° (u. Zers.), aus alkoholischer Salzsäure. Mit Nitrit entsteht 1-Nitroso-5-methylpyrazolidon-3. Blättchen, *F.* 131° (u. Zers.) aus Wasser beim Abkühlen.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

155. β -Crotonsäure, Isocrotonsäure.



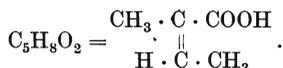
Lange Nadeln oder Prismen, *F.* 15,5°¹² (aus Petroläther), *Kp.*₇₆₀ 169—169,3°¹², *Kp.*₁₂₋₁₄ 70—72°¹³. Geht im Sonnenlicht (in wässriger oder Schwefelkohlenstofflösung) rasch in die α -Säure über. Löslich in 2,5 T. Wasser¹².

Nachweis. *Amid*¹⁰. *F.* 102° (aus Benzol oder Ligroin). Wird durch Licht bei Gegenwart von Jod in das α -Amid umgewandelt.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₄ H ₆ O ₂	M. G. 86
C	55,8%
H	7,0%

156. Angelicasäure.



Gewürzhaft riechende, monokline¹⁴ Säulen und Nadeln, *F.* 45—45,5°, *Kp.* 185° (korr.)¹⁵, *Kp.*₁₀ 87,5—89°¹⁶. Wird durch 40stündiges Kochen in Tiglinsäure verwandelt¹⁵.

¹ BILLMANN: J. pr. (2) **61**, 494 (1900).

² BILLMANN: B. **35**, 2574 (1902).

³ REDTENBACHER: A. **47**, 134 (1843). — CASPARY, TOLLENS: A. **167**, 254 (1873).

⁴ CASPARY, TOLLENS: A. **167**, 254 (1873). — WÖHLK: J. pr. (2) **61**, 213 (1900).

⁵ JONES, NEUFFER: Am. soc. **39**, 667 (1917). ⁶ BULK: A. **139**, 63 (1866).

⁷ LESPIEAU: C. r. **139**, 739 (1904) — Bull. (4) **5**, 882 (1909).

⁸ CHARON: A. ch. (7) **17**, 213 (1899). ⁹ KEKULÉ: A. **162**, 111 (1872).

¹⁰ STOERMER, STOCKMANN: B. **47**, 1789 (1914). ¹¹ MUCKERMANN: B. **42**, 3457 (1909).

¹² WISLICENUS: Vers. D. Naturf. Ärzte **1896 II**, 1, 78.

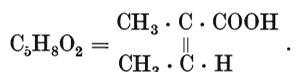
¹³ AUTENRIETH: B. **38**, 2542 (1905). ¹⁴ SCHIMPER: J. **1881**, 722.

¹⁵ FITTIG, KOPP: A. **195**, 84 (1879). ¹⁶ BLAISE, BAGARD: A. ch. (8) **11**, 117 (1907).

Nachweis. *Calciumsalz* mit 2 H₂O. Blättchen (aus Wasser)¹, lange Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Die kalt gesättigte, wässrige Lösung erstarrt bei 60—70° krystallinisch. Beim Erkalten tritt wieder klare Lösung ein². Fast unlöslich in Alkohol³.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

157. Tiglinsäure.



Triklone Tafeln und Säulen⁴. Riecht ähnlich wie Angelicasäure². *F.* 64,5°, *Kp.* 198,5° (korr.)².

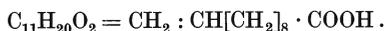
Nachweis. *Calciumsalz*³ mit 3 H₂O. Blätter (aus Wasser). Viel leichter löslich in heißem Wasser als in kaltem. In letzterem viel weniger löslich als angelicasaures Calcium. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (Trennung von Angelicasäure)⁵.

*Bromphenacylester*⁶. *F.* 67,9° (korr.) aus Alkohol oder Eisessig.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

C ₅ H ₈ O ₂	M. G. 100
C	60,0%
H	8,0%

158. Undecylensäure.



F. 24,5°⁷, *Kp.*₇₆₀ 275°⁸, *Kp.*₉₀ 198—200°⁷.

Nachweis. *Bariumsalz*⁹. Wasserfreie, flache Nadeln oder Blättchen (aus Wasser).

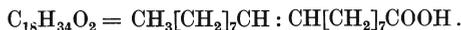
*Kupfersalz*¹⁰ *F.* 232—234°, *Zinksalz*¹⁰ *F.* 115—116°, *Bleisalz*¹⁰ *F.* 80°.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

Durch *Bromdampfaddition* S. 1.

C ₁₁ H ₂₀ O ₂	M. G. 184
C	71,7%
H	10,9%

159. Ölsäure.



Geruch- und geschmacklose Nadeln; *F.* 14°¹¹, *Kp.*₁₀₀ 285,5—286°¹², *Kp.*_{0,25} 166°¹³. Läßt sich mit gespanntem Dampf bei 250° übertreiben¹⁴. Benetzt Glas, Platin und Eis nicht¹⁵.

Schmelzpunkte von Gemischen mit Stearinsäure: FOKIN: Russ. **44**, 163 (1912). — MELDRUM: Ch. News **108**, 199 (1913). — Mit Palmitinsäure, Stearinsäure, und Behensäure: TWITCHELL: Ind. eng. ch. **6**, 566 (1914).

¹ MEYER, LENNER: A. **55**, 325 (1845).

² FITTIG, KOPP: A. **195**, 84 (1879).

³ FITTIG: A. **283**, 105 (1894).

⁴ HAUSHOFER: J. **1880**, 810.

⁵ FITTIG, PENSCHUK, SCHIRMACHER: A. **283**, 105 (1894).

⁶ LUND, LANGVAD: Am. soc. **54**, 4107 (1932).

⁷ KRAFFT: B. **10**, 2035 (1877).

⁸ BRUNNER: B. **19**, 2224 (1886).

⁹ BECKER: B. **11**, 1413 (1878).

¹⁰ JEGOROW: Russ. **46**, 992 (1914).

¹¹ GOTTLIEB: A. **57**, 45 (1846).

¹² KRAFFT, NÖRDLINGER: B. **22**, 819 (1889).

¹³ E. FISCHER, HARRIES: B. **35**, 2162 (1902).

¹⁴ BOLLEY, BORGMANN: Z. **1866**, 187.

¹⁵ PÖCKELS: Phys. Z. **15**, 39 (1913).

Nachweis. Elaidinreaktion^{1,2,3} (Abb. 7). In *C* gibt man 1 g Ölsäure und evakuiert. Hahn schließen, *C* an Gasometer anfügen. Das Wasser in *D* hat 20°. Man füllt in *E* und *F* Wasser und öffnet die Hähne. *G*, *H*, *J*, *K*, *L*, *M* sind geschlossen. Nach Ablesen der Büretten *G* und *J* öffnen und durch vorsichtiges Öffnen von *K* 20—25 ccm Stickoxyd aus *A* in *C* saugen. *G* schließen, *H* öffnen und das gleiche Volumen Sauerstoff aus *B* in *C* saugen, wobei man *C* öfters umschwenkt. Nach Beendigung der Reaktion *H*, *J*, *K* schließen, einige Stunden stehenlassen. Dann nimmt man die Flasche ab und läßt Luft eintreten.

Bleisalz^{1,2}. *F.* ca. 80°. Löslich in Äther und Petroläther. Anwendung zur Trennung von gesättigten Fettsäuren: VARRENTRAPPE: A. **35**, 199 (1840). — CSONKA: J. biol. chem. **33**, 403, 577 (1918); **41**, 244 (1920).

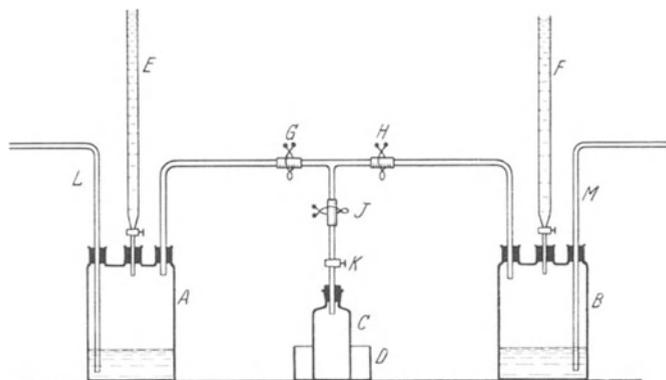


Abb. 7. Überführung von Ölsäure in Elaidinsäure.

Lithiumsalz⁴. Kleine Krystallbüschel (aus Wasser oder Alkohol).

p-Aminoazoverbindung⁵. Hellgelbe Krystalle, *F.* 93—94° (aus verd. Methylalkohol).

p-Phenylphenacyl ester^{6,7}. *F.* 61° (aus 80—90proz. Alkohol).

p-Chlorphenacyl ester⁷. *F.* 40° (aus 80—90proz. Alkohol).

p-Bromphenacyl ester⁷. *F.* 46° (aus 80—90proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in alkoholischer Lösung in üblicher Weise⁸.

Durch **Bromdampfaddition** S. 1.

Als **Bleisalz**: BOSSHARD, COMTE S. 7.

Hydrierzahl: GRÜN, HALDEN: D. Öl- u. Fettind. **44**, 2 (1924). — GRÜN: An. d. Fette I, 189 (1925).

Jodzahl: M. 666. — DIETERICH: B. d. pharm. Ges. **6**, 125 (1896) — Pharm. Ztg. **41**, 772, 796 (1896). — HEFELMANN: Pharm. Ztg. **41**, 870 (1896) — Ph. Z.-H. **37**, 802 (1896). — MASCARELLI, BLASI: G. **37** I, 118 (1907). J.Z. = 90,07.

¹ GOTTLIEB: A. **57**, 45 (1846).

² JAFFÉ: A. phys. (4) **36**, 29 (1911).

³ MEYER: A. **35**, 174 (1840). — FARNSTEINER: Z. Nahr. **2**, 1 (1899). — LIDOW: Russ. **27**, 178 (1895). — SAIZEW: J. pr. (2) **53**, 73 (1894). — JEGOROW: Russ. **35**, 974 (1903). — MATTHES, SERGER: Arch. **247**, 426 (1909). — FOKIN: Russ. **42**, 1071 (1910).

⁴ SCHOEN: A. **244**, 264 (1888). — PARTHEIL, FÉRIÉ: Arch. **241**, 559 (1903).

⁵ ESCHER: Hel. **12**, 45 (1929).

⁶ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3715 (1930).

⁷ KIMURA: J. soc. ch. ind. Japan (Spl.) **35**, 2213 (1932).

⁸ DIETERICH: B. d. pharm. Ges. **6**, 125 (1896) — Pharm. Ztg. **41**, 772, 796 (1896). — KANITZ: B. **36**, 401 (1903). — PARTHEIL, FÉRIÉ: Arch. **241**, 558 (1903).

Trennung von festen Fettsäuren¹. 1 g des Gemisches, in 50 ccm 96proz. Alkohol gelöst, mit $\frac{n}{2}$ — $\frac{n}{10}$ -Kalilauge in 96proz. Alkohol neutralisiert, mit demselben Alkohol auf 125 ccm gebracht, wird mit 65 ccm Wasser und 35 ccm 4proz. Thalliumsulfatlösung versetzt. Die ausgeschiedenen Thalliumsalze der festen Fettsäuren werden abgetrennt, im Filtrat nach Abdestillieren des Alkohols die Ölsäure abgeschieden.

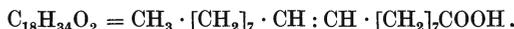
100 g Wasser lösen bei 15° 0,046 g Thalliumoleat, 100 g 96proz. Alkohol 2,254 g. Überschüssige Lauge und Seife erhöhen in Gegenwart von wenig Alkohol die Löslichkeit in Wasser stark.

FALCIOLA² löst das Fettsäuregemisch in wenig warmem Äther, läßt Ammoniak durchstreichen, kühlt ab, verjagt die Hauptmenge des Äthers, schüttelt bei 0° mit der 4fachen Menge an ammoniakalischem abs. Alkohol, saugt ab und wäscht mit möglichst wenig kaltem abs. Alkohol. Auf dem Filter bleiben die Ammoniumseifen der festen Säuren.

100 ccm abs. Alkohol lösen bei 0° 31 g Oleat, 0,5 g Palmitat, 0,1 g Stearat. Trennung mit wässrigem konz. Ammoniak: DAVID: C. r. 151, 756 (1910).

C ₁₈ H ₃₄ O ₂	M. G. 282
C	76,6%
H	12,1%

160. Elaidinsäure.



Große Tafeln, z. T. Rhomben, *F.* 51—52°³ (aus Alkohol oder Äther), *Kp.*₁₀₀ 287,5°, *Kp.*₁₀ 225°⁴.

Nachweis. Nitroschlorid⁵ C₁₈H₃₄O₃NCl. Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in eine 10proz. Chloroformlösung der Säure. Farblose Krystallwarzen, *F.* 99 bis 100° (aus Alkohol).

*Oxydation*⁶ mit Permanganat in alkoholischer Lösung ergibt Dioxystearinsäure. Sternförmig angeordnete Plättchen, *F.* 99—100° (aus Wasser).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁶.

Jodzahl (81,6): MASCARELLI, BLASI: G. 37 I, 120 (1907). — MARGOSCHES, SCHEINOST, TSCHÖRNER: B. 58, 1064 (1925). — VAN DER STEUR: Rec. 46, 409, 414 (1927).

Bromzahl (47,0): KLIMONT: Arch. 250, 576 (1912). — SUDBOROUGH, THOMAS: Soc. 97, 719 (1910).

Rhodanzahl: KAUFMANN: Arch. 263, 714 (1925).

Trennung von Ölsäure⁷. Entweder durch Behandeln der neutralen Bleisalze mit Äther, worin das ölsäure Blei sehr leicht löslich ist, oder durch Umkrystallisieren aus Benzol oder abs. Alkohol, wobei das elaidinsäure Blei in der Kälte ausfällt.

C ₁₈ H ₃₄ O ₂	M. G. 282
C	76,6%
H	12,1%

¹ MEIGEN, NEUBERGER: Ch. Umsch. 29, 337 (1923). — HOLDE: D. Öl- u. Fettind. 44, 277, 298 (1924).

² FALCIOLA: G. 40 II, 217 (1910).

³ SAYTZEW: Russ. 24, 477 (1893) — J. pr. (2) 50, 73 (1894).

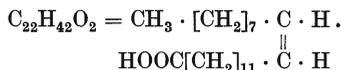
⁴ KRAFFT, NÖRDLINGER: B. 22, 819 (1889).

⁵ TILDEN, FORSTER: Soc. 65, 399 (1894).

⁶ SAYTZEW: J. pr. (2) 50, 75 (1894).

⁷ FARNSTEINER: Z. Nahr. 2, 1 (1898).

161. Erucasäure.



Schuppen¹ oder Nadeln² aus Alkohol, Tafeln aus Petroläther, *F.* 34°³, *Kp.*₃₀ 281°⁴. Löslich in 96proz. Alkohol bei -20° (Unterschied von den gesättigten Fettsäuren)^{5, 6}.

Nachweis. *Überführung in Brassidinsäure*⁷. Man erhitzt mit verdünnter Salpetersäure zum Schmelzen, trägt etwas Natriumnitrit ein und krystallisiert zweimal aus Alkohol um.

p-Phenylphenacylester⁸. *F.* 76° (aus 85proz. Alkohol).

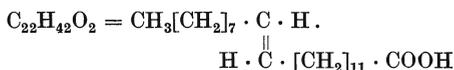
p-Chlorphenacylester⁸. *F.* 56° (aus 80—90proz. Alkohol).

p-Bromphenacylester⁸. *F.* 62,5° (aus 80—90proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in alkoholischer oder alkoholisch-ätherischer Lösung mit alkoholischer $\frac{n}{20}$ -Natronlauge^{5, 6, 9}.

Als *Bleisalz* S. 7.

162. Brassidinsäure.



Blättchen, *F.* 65—66° (aus Alkohol)¹⁰, *Kp.*₃₀ 282°⁴. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol⁷.

Nachweis. *Natriumsalz*¹¹. Blättchen, *F.* 245—248° (aus Alkohol).

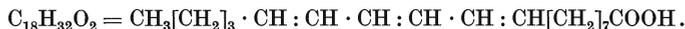
*Methylester*¹². Blätter, *F.* 34—35° (aus Methylalkohol).

*Äthylester*⁷. Blätter, *F.* 29—30° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in alkoholischer Lösung⁵.

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$	M. G. 338
C	78,1%
H	12,4%

163. Eläostearinsäure.



Blättchen, *F.* 48—49° (aus Alkohol)¹³. Destilliert im Kohlendioxydstrom bei ca. 235°¹⁴. Geht durch Licht¹⁴, Jod oder Schwefel¹⁵ in die β -Form (Nadeln, *F.* 72°, aus Alkohol) über¹⁶.

Nachweis. *Tetrabromid*¹⁷. In Eisessig bei 5—10°. *F.* 115°.

Bestimmung durch *Titration* in alkoholischer Lösung.

Durch *Bromdampfaddition* S. 1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	M. G. 280
C	77,1%
H	11,4%

¹ MASCARELLI, SANNA: G. **45 II**, 210 (1915).

² OTTO: A. **127**, 184 (1863).

³ GRÜN, JANKO: Ch. Umsch. **23**, 15 (1916).

⁴ KRAFFT, NÖRDLINGER: B. **22**, 819 (1889).

⁵ HOLDE, MARCUSON: Z. ang. **23**, 1260 (1910).

⁶ KREIS: Mitt. Leb. Hyg. **4**, 201 (1913).

⁷ REIMER, WILL: B. **19**, 3321 (1886).

⁸ KIMURA: J. soc. ch. ind. Japan (Spl.) **35**, 221 B (1932).

⁹ BOSSHARD, COMTE: Hel. **1**, 254 (1918).

¹⁰ SAIZEW: J. pr. (2) **50**, 78 (1894).

¹¹ HAUSKNECHT: A. **143**, 54 (1867). — KRAFFT: B. **32**, 1599 (1899).

¹² HANS MEYER: M. **22**, 419 (1901).

¹³ MAJIMA: B. **42**, 676 (1909).

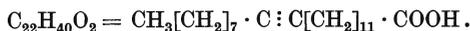
¹⁴ CLOËZ: C. r. **83**, 944 (1876).

¹⁵ MAQUENNE: C. r. **135**, 697 (1902).

¹⁶ MORRELL: Soc. **101**, 2085 (1912).

¹⁷ NICOLET: Am. soc. **43**, 939 (1921).

164. Behenolsäure.



Nadeln, *F.* 57,5°¹ (aus Alkohol).

Nachweis. *Methylester*². Lange, derbe Nadeln, *F.* 22° (aus Methylalkohol).

*Äthylester*³. Nadeln, *F.* 15—16° (aus Alkohol).

Überführung in Brombrassidinsäure durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100°², oder beim Einleiten von Bromwasserstoff in die ätherische Behenolsäurelösung³. Körnige Krystalle, *F.* 35°.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

$C_{22}H_{40}O_2$	M. G. 336
C	78,5%
H	11,9%

165. Linolsäure.



Hellgelbes Öl, *Kp.*₁₄ 228°⁴. Oxydiert sich⁵, namentlich rasch in Form der Salze⁶, an der Luft.

Nachweis. *Bariumsalz*⁷. Leicht löslich in Äther und Benzol. (Unterschied von Ölsäure.)

*Zinksalz*⁸. Warzen (aus Alkohol). In Wasser unlöslich.

Tetrabromid^{4,9}. Perlmutterglänzende, zu Büscheln vereinte Nadeln oder Blättchen, *F.* 114—115° (aus Eisessig, Ligroin oder Alkohol). In abgekühltem Petroläther unlöslich. (Unterschied von Ölsäure.)

*Überführung in Sativinsäure*¹⁰ durch Oxydation des Kaliumsalzes mit Permanganat. Seidenglänzende Nadeln, *F.* 152° (aus Wasser).

Bestimmung durch Titration in alkoholischer Lösung in üblicher Weise.

Als *Bleisalz*¹¹ S. 7.

Durch *Bromdampfaddition* S. 1.

Bestimmung neben Ölsäure¹². Die Lösung von ca. 0,5 g Fettsäuregemisch in 15 ccm abs. Äther wird bei -10° unter Schütteln tropfenweise mit Brom (in Äther) bis zur bleibenden Färbung versetzt, 10 Stunden bei -10° stehengelassen, mit 5proz. Thiosulfat, dann mit Wasser geschüttelt. Der Ätherrückstand wird in 100 ccm Alkohol gelöst, davon 20 ccm mit 5 ccm 60proz. Kalilauge 5 Stunden gekocht, 30 ccm Wasser und 1 ccm Salpetersäure zugegeben und nach VOLHARD titriert. x = Gehalt an Ölsäure, y = Linolsäure in 100 g Gemisch, i_1 und i_2 Bromzahlen der reinen Säuren, i = gefundene Bromzahl.

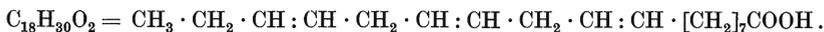
$$x = 100(i - i_2)(i_1 - i_2), \quad y = 100(i - i_1)(i_2 - i_1).$$

Siehe auch unter *Linolensäure*.

$C_{18}H_{32}O_2$	M. G. 280
C	77,1%
H	11,4%

- ¹ HAUSKNECHT: A. **143**, 41 (1867). ² HOLT: B. **25**, 964 (1892).
³ HAASE, STUTZER: B. **36**, 360 (1903). ⁴ ROLLET: Z. physiol. **62**, 413, 430 (1909).
⁵ MULDER: J. **1865**, 324. — FAHRION: Z. ang. **23**, 722 (1910). — CIACCIO: Bioch. **69**, 319 (1915).
⁶ BAUER, HAZURA: M. **9**, 206 (1888). ⁷ PETERS: M. **7**, 555 (1886).
⁸ REFORMATSKI: J. pr. (2) **41**, 537 (1890). — ERDMANN: Z. physiol. **74**, 180 (1911).
⁹ HAZURA: M. **8**, 149 (1887). — FARNSTEINER: Z. Nahr. **2**, 17 (1899).
¹⁰ HAZURA, FRIEDRICH: M. **8**, 158 (1887). — HANS MEYER, BEER: M. **33**, 311 (1912).
¹¹ BOSSHARD, COMTE: Hel. **1**, 255 (1918).
¹² VALMAR, SAMDAHL: J. pharm. chim. (8) **7**, 105 (1928).

166. Linolensäure.



Fast farbloses Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, *Kp.*₁₇ 230 bis 232°¹.

Nachweis. *Hexabromid*^{2, 3}. Mikroskopische Nadeln, *F.* 180—181° (aus Benzol). Das Linolsäuretetrabromid findet sich im Filtrat.

Oxydation zu Linusinsäure^{2, 4} mit alkalischer Permanganatlösung in der Kälte. Man reinigt über das Bariumsalz, das in kochendem Wasser löslich ist.

Aus verdünnten wässerigen Lösungen Nadeln, aus sehr konzentrierten rhombische Tafeln, deren zwei gegenüberstehende Ecken oft abgestumpft sind. *F.* 203—205°.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

Durch *Bromdampfaddition* S. 1.

$C_{18}H_{30}O_2$	M.G. 278
C	77,7%
H	10,8%

167. Oxalsäure.



Aus Wasser monoklin-prismatische⁵ Krystalle mit 2 H₂O, aus Salpetersäure 1,5⁶, warmer konz. Schwefelsäure⁷ oder Eisessig⁸ rhombisch-bipyramidale wasserfreie Oktaeder. Verliert das Krystallwasser bei 100° oder über konz. Schwefelsäure⁹. Sublimiert von 125° an stark, am besten bei 157—165°; beim stärkeren Erhitzen Zersetzung¹⁰. Hygroskopisch. *F.* 101,5°¹¹ (wasserhaltig), 189,5° (wasserfrei)¹¹.

Löslichkeit in 100 T. Wasser bei 10° 6,1 T., bei 30° 14,2 T., bei 90° 120,2 T. wasserfreie Säure¹².

Nachweis. *Farbenreaktion mit Resorcin*¹³. 5 ccm Lösung mit etwas Resorcin erwärmen. Nach Lösung und Erkalten mit 5 ccm konz. Schwefelsäure unterschichten. Erwärmung vermeiden. Blauer Ring, evtl. nach nochmaliger Zugabe von Schwefelsäure. Beim Erwärmen indigoblaue Färbung, die beim Erkalten wieder verschwindet. Beim Kochen dunkelgrün, beim Abkühlen hellgelbgrün. Unterschichten von Schwefelsäure bewirkt wieder Blaufärbung. Ameisen-, Essig-, Milch-, Wein-, Citronen-, Malein-, Bernstein-, Benzoesäure stören nicht.

*Reaktion von SACHER*¹⁴. Einige mg Mangansulfat in etwas Wasser lösen, einen Tropfen Lauge zusetzen, durch Erwärmen in Manganoxydhydrat überführen, erkalten lassen. Schwach saure Oxalsäurelösung zutropfen lassen. Bei

¹ ERDMANN, BEDFORD, RASPE: B. **42**, 1339 (1909).

² ROLLET: Z. physiol. **62**, 413, 430 (1909). ³ MATHES, BOLTZE: Arch. **250**, 222 (1912).

⁴ HAZURA: M. **8**, 267 (1887); **9**, 187 (1888).

⁵ RAMMELSBERG: A. Phys. **93**, 25 (1855). ⁶ LOSCHMIDT: J. **1865**, 374.

⁷ VILLIERS: Bull. (2) **33**, 415 (1880).

⁸ PETER: Bull. (2) **38**, 406 (1882). — WAGNER: Z. Kr. **50**, 54 (1912).

⁹ ERDMANN: J. pr. (1) **75**, 213 (1858).

¹⁰ TURNER: A. **1**, 23 (1832). — FISCHER: B. **27**, R. 80 (1884). — MUSPRATT: Techn. Ch. VI, 1376 (1898).

¹¹ BAMBERGER, ALTHAUSSE: B. **21**, 1901 (1888). — BÖDKER: Ch. Ztg. **36**, 105 (1912).

¹² KOPPEL, CAHN: Z. an. **60**, 110 (1908).

¹³ FERNANDEZ: Ann. fis. quim. **11**, 441 (1919). — BRAUER: Ch. Ztg. **44**, 494 (1920). — KREIS: Ch. Ztg. **44**, 615 (1920). — CHERNOFF: Am. soc. **42**, 1784 (1920). — KRAUSS, TAMPKE: Ch. Ztg. **45**, 521 (1921).

¹⁴ SACHER: Ch. Ztg. **39**, 319 (1915). — MACRI: Boll. chim. farm. **56**, 377 (1917). — CARON, RAQUET: J. pharm. chim. (7) **19**, 450 (1919). — WESTER: Ph. Week. **56**, 1290 (1919). — HERMANS: Ph. Week. **56**, 1344 (1919). — MEYER, NERLICH: Z. an. **116**, 135 (1921).

Oxalsäuregehalt nicht unter 0,05% schon mit 0,5 ccm deutliche Rotfärbung. Reduzierende Substanzen (Gerbsäure, Ameisensäure) stören.

LOCHMANN¹ hat die Methode folgendermaßen empfindlicher und verlässlich gemacht: Die Lösung (1—2 ccm) wird je nach ihrem Säure- oder Alkaligehalt mit Natriumacetat, Ammoniak, Essigsäure, verd. Schwefelsäure oder in Sonderfällen Alkaliphosphat versetzt, bis 1 Tropfen Methylorangepapier (mit 0,1proz. Spättestens nach 1/2 Minute Rotfärbung. Direktes Sonnenlicht vermeiden. Erfassungsgrenze 0,2 mgr in 0,5 ccm Lösung. Milchsäure und Weinsäure vor der Pufferung durch Aufkochen mit Borsäure, Abkühlen und Filtrieren unschädlich machen. Bei LOCHMANNs Verfahren stört die Ameisensäure nicht.

*Reaktion von ROSENTHALER*³. Erhitzt man 3 mg Oxalsäure 5—10 Minuten in Jodsäurelösung, so tritt freies Jod auf. Siehe weiter unten.

Mit 20proz. salpetersaurem *Silbernitrat* gibt Oxalsäure (nicht aber Wein-, Citronen-, Äpfelsäure) einen Niederschlag⁴.

*Kupferoxalat*⁵ ist unlöslich in 30proz. Natronlauge, löslich in überschüssiger konzentrierter Salzsäure. (Unterschied von Wein-, Bernstein-, Citronensäure.)

Calciumsalz^{6, 7}. Praktisch unlöslich in Wasser. Siehe S. 133.

Strontiumsalz^{7, 8}. Kalt gefällt Pulver mit 2 1/2 H₂O, aus siedender Lösung mit 1 1/2 H₂O. Bei 150° wasserfrei. Sehr schwer löslich in Wasser (1 : 12000).

*Phenylhydrazinsalz*⁹. Naphthalinähnliche Blätter, *F.* 184° (u. Zers.). Vorbad: 165°. In heißem Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich.

*Phenylphenacyl ester*¹⁰. *F.* 165,5° (u. Zers.) aus 95proz. Alkohol.

*p-Nitrobenzylester*¹¹. *F.* 204,5° (aus 95proz. Alkohol).

Nachweis durch *Reduktion* zu *Glykolsäure*: EEGRIWE: *Z. anal.* 89, 125 (1932).

*Bestimmung durch Titration*¹² mit Phenolphthalein oder Methylorange, Methylrot¹³, oder bei Anwesenheit von Ammoniak Alizarin oder Hämatein¹⁴. Die störende Wirkung von Alkalicarbonaten wird durch Chlorcalcium aufgehoben.

1 ccm n-Lauge = 0,06303 g Oxalsäure.

Potentiometrische Titration: HILDEBRAND: *Am. soc.* 35, 861 (1913). — Konduktometrische Titration: HARNED, LAIRD: *Am. soc.* 40, 1213 (1918).

Mit *Permanganat*¹⁵. Man oxydiert in stark schwefelsaurer Lösung bei 70° oder unter Zusatz von Mangansulfat bei 40°. 1 ccm n/10-Permanganat = 0,006303 g Oxalsäure. Bestimmung des bei der Oxydation entstandenen

¹ LOCHMANN: *Ch. Ztg.* 57, 214 (1933).

² 3 g Manganchlorürhydrat und 3 g Salmiak in 30 ccm Wasser lösen, mit 15 ccm 10proz. Ammoniak und in kleinen Anteilen 30 ccm 3proz. Wasserstoffsperoxyd unter Schütteln versetzen. Niederschlag mit heißem Wasser waschen, 2 Stunden auf dem Wasserbade trocknen und pulvern.

³ ROSENTHALER: *Z. anal.* 61, 219 (1922). ⁴ PLACHT: *Z. wiss. Mikr.* 37, 130 (1920).

⁵ PERIETZANU: *Bul. soc. ch. Romania* 10, 49 (1928).

⁶ SCHMIDT: *A.* 61, 288, 307 (1847); 97, 225 (1856).

⁷ SOUCRAY, LENSSEN: *A.* 100, 311 (1856). — HERZ, MUSS: *B.* 36, 3717 (1903).

⁸ KOHLRAUSCH: *Z. phys.* 50, 356 (1905); 64, 168 (1908).

⁹ BAMBERGER, SUZUKI: *B.* 45, 2752 (1912).

¹⁰ DRAKE, BRONITSKY: *Am. soc.* 52, 3715 (1930).

¹¹ LYMAN, REID: *Am. soc.* 39, 705 (1917).

¹² BRUHNS: *Z. anal.* 55, 23 (1916).

¹³ LEHMANN, WOLFF: *Arch.* 255, 116 (1917).

¹⁴ SKRABAL: *M.* 38, 40 (1917).

¹⁵ HEMPEL: *J.* 1853, 627. — HARCOURT: *Soc.* 20, 462 (1867). — FLEISCHER: *B.* 5, 352 (1872). — JONES: *Soc.* 33, 99 (1878). — MORAWSKI, STINGL: *J.*, pr. (2) 18, 83 (1878). — ZIMMERMANN: *A.* 213, 312 (1882). — GOOCH, PETERS: *Z. an.* 21, 185 (1899). — EHRENFELD: *Z. an.* 33, 717 (1903). — SKRABAL: *Z. an.* 42, 1 (1904). — BAXTER, ZANETTI: *Am.* 33, 500 (1905). — BRAY: *Am. soc.* 32, 1204 (1910). — WITT: *J. phys. chem.* 26, 435 (1922). — KOLTHOFF: *Ph. Week.* 61, 377, 417 (1924) — *Z. anal.* 64, 255 (1925). — SCHRÖDER: *Z. anal.* 64, 393 (1924).

Kohlendioxyds: VAN SLYKE, SENDROY: J. biol. chem. **84**, 217 (1929). — Des bei der Einwirkung von *Essigsäureanhydrid* entstehenden Kohlenoxyds: OTT: A. **401**, 177 (1913) — B. **52**, 752 (1919). — KRAUSE: B. **52**, 426, 1222 (1919).

Als *Calciumsalz*¹. Man versetzt die neutrale Alkalioxalatlösung mit einigen Tropfen Essigsäure und fällt siedend mit siedender Chlorcalciumlösung. Es lassen sich noch 0,5—0,15 mg Oxalsäure im Liter bestimmen². Anwendung zur Bestimmung neben Citronensäure: BUTKOWITSCH: Bioch. **131**, 327 (1922).

*Jodometrische Bestimmung*³. Die verdünnt schwefelsaure Lösung wird mit $n/_{60}$ -Kaliumjodat erwärmt, bis das frei gewordene Jod entfernt ist, nach dem Erkalten und Zusatz von Jodkalium mit $n/_{10}$ -Thiosulfat titriert. 1 ccm $n/_{60}$ -Jodsäure = 3,7506 g Oxalsäure.

Mikrochemischer Nachweis⁴. Wasserhaltig monokline Prismen, deren Enden meist von einer Art Dachflächenpaar gebildet sind, mit einem Winkel von 119°. Das Sublimat zeigt, zumal nach dem Anhauchen, Rauten mit einem spitzen Winkel von 65°. Sublimationstemperatur 110°. Noch 2 γ sind durch Sublimation nachweisbar⁵.

Calciumsalz Stäbchen, kurze Pyramiden, auch Rauten. Charakteristisch die „Briefkuvertform“ (Quadratoktaeder).

Strontiumsalz ähnliche, gibt größere Krystalle und wird deshalb oft bevorzugt^{5, 6}.

Harnstoffoxalat große, schiefwinklige Tafeln.

Silberoxalat: ROSENTHALER: Mik. **1**, 48 (1923). — PLAHL: C. **1921 II**, 158.

Kaliumbioxalat rhombische Krystalle, häufig eingekerbt.

$C_2H_2O_4$	M. G. 90
C	26,7%
H	2,2%

168. Malonsäure.



Triklin-pinakoidale Blättchen⁷, *F.* 135,6°⁸. Zerfällt bei 140—150° in Kohlendioxyd und Essigsäure⁹. Bei 8—10 mm teilweise unzersetzt sublimierbar¹⁰.

Nachweis. *Bariumsalz*¹¹. Die stark verdünnte, neutrale Lösung des Natriumsalzes gibt mit Bariumchlorid und etwas Alkohol eine Gallerte, die sich rasch in einen dicken Krystallbrei verwandelt. Aus Wasser Warzen, aus Nadeln zusammengesetzt.

*Bleisalz*¹¹. Aus heißem Wasser dünne Prismen mit rechtwinklig angesetzten Endflächen. Die Abscheidung ist quantitativ.

Reaktion mit Essigsäureanhydrid^{12, 13}. Beim Erwärmen lebhaft Kohlendioxydentwicklung, gelbe, dann gelbrote Färbung und gelbgrüne Fluorescenz, namentlich nach Zugabe von Essigsäure. Noch 1 mg Malonsäure zeigt starke Fluorescenz.

*Phenylhydrazidmalonsäure*¹⁴. *F.* 154° (u. Zers.) aus Wasser.

¹ Beilstein, 4. Aufl., II, 511 (1920).

² GORSKI: Z. an. **81**, 324 (1913). — LEULIER, VELLUTZ, GRIFFON: Bull. soc. chim. biol. **11** 46 (1929).

³ ROSENTHALER: Z. anal. **61**, 220 (1922). — SCHRÖDER: Z. anal. **64**, 393 (1924).

⁴ EMICH: Mikrochemie 1926, 217. ⁵ KLEIN, WERNER: Z. physiol. **143**, 141 (1925).

⁶ PATSCHOWSKY: B. d. bot. Ges. **36**, 542 (1918).

⁷ HAUSHOFER: J. **1880**, 781. — DRUGMAN: Z. Kr. **53**, 242 (1914). — WALLERANT: C. r. **158**, 1473 (1914).

⁸ SALZER: J. pr. (2) **61**, 166 (1900).

⁹ HEINTZEL: A. **139**, 132 (1866). — HJELT: B. **27**, 1178 (1894).

¹⁰ KRAFFT, NÖRDLINGER: B. **22**, 816 (1889).

¹¹ KILLIANI: B. **51**, 1620 (1918).

¹² KLEEMANN: B. **19**, 2030 (1886).

¹³ RIIBER: B. **37**, 3123 (1904).

¹⁴ E. FISCHER, PASSMORE: B. **22**, 2734 (1889).

Phenylhydrazinsalz. *F.* 141—143° (u. Zers.) aus Wasser und dann aus Alkohol. Wird durch $\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen auf 200° in Malonylphenylhydrazin verwandelt. Feine Nadeln, *F.* 128° (aus Wasser).

Cinnamylidenmalonsäure^{1, 2}. Glänzende, goldgelbe Nadeln, *F.* 208° (u. Zers.) aus Alkohol. Beim Erhitzen entsteht *Phenyllessigsäure*, *F.* 77°³. Blätter (aus Wasser).

*p-Phenylphenacylester*⁴. *F.* 175° (bei 100° getrocknet) aus 95proz. Alkohol.

*p-Nitrobenzylester*⁵. *F.* 85,5° (aus Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁶.

Als *Bariumsalz*^{7, 8, 9}. Man fällt in neutraler Lösung mit 10proz. Bariumchlorid, setzt 90proz. Alkohol zu, filtriert, wäscht mit 60proz. Alkohol und raucht wiederholt mit Salpeter-Schwefelsäure ab.

Als *Bleisalz*⁸. Man fällt die neutrale Lösung mit Bleiacetat und wägt als Sulfat.

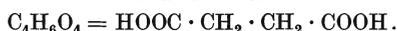
Mikrochemischer Nachweis¹⁰. Große, trikline, tafelförmige Krystalle.

Bleisalz (siehe oben). Neben den Prismen schöne Nadelbüschel. Die Individuen polarisieren schwach (Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung) und zeigen gerade Auslöschung.

Kupferacetatdoppelsalz besonders charakteristisch. Blaßgrüne Rauten mit einem spitzen Winkel von 85°, daneben Wetzsteinformen und daraus zusammengesetzte Kreuze. Polarisation kräftig, Additionsfarbe in der Richtung der längeren Diagonale, Auslöschungsrichtung mit derselben einen Winkel von 4° einschließend.

C ₃ H ₄ O ₄	M. G. 104
C	34,6%
H	3,8%

169. Bernsteinsäure.



Monokline Prismen¹¹, *F.* 185° (korr.)¹², *Kp.* 235° unter Anhydridbildung¹³. Sublimiert bei 2,2 mm bei 156—157°¹⁴. Zum Sublimieren dient der Apparat von KLEIN, WERNER: *Z. physiol.* **143**, 144 (1925). Läßt sich durch Ausäthern isolieren¹⁵.

Das *Anhydrid* bildet lange, trimetrische¹⁶ Nadeln, *F.* 119,6°¹⁷ (aus abs. Alkohol oder besser Chloroform¹⁸), *Kp.* 261°¹⁹.

Nachweis. In konzentrierter wässriger Lösung mit darin suspendiertem *Calciumsalicylat* gelinde erwärmt, gibt Bernsteinsäure eine sehr beständige Rosafärbung²⁰.

¹ RIIBER: *B.* **37**, 3123 (1904).

² BOUGAULT: *J. pharm. chim.* (7) **8**, 289 (1913).

³ SALKOWSKI: *B.* **18**, 323 (1885). — STOBBE, ZEITSCHSEL: *B.* **34**, 1986 (1901).

⁴ DRAKE, SWEENEY: *Am. soc.* **54**, 206 (1932).

⁵ REID: *Am. soc.* **39**, 136 (1917).

⁶ PHELPS, WEED: *Z. an.* **59**, 117 (1908).

⁷ COUTELLE: *J. pr.* (2) **73**, 76 (1906).

⁸ SY: *J. Franklin Inst.* **162**, 71 (1906).

⁹ WILLARD, YOUNG: *Am. soc.* **52**, 136 (1930).

¹⁰ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 218.

¹¹ WYROUBOW: *Z. Kr.* **25**, 309 (1896).

¹² DAWYDOW: *B.* **19**, 407 (1886).

¹³ DARCEY: *A. ch.* (2) **58**, 284 (1835).

¹⁴ KRAFFT, DYES: *B.* **28**, 2588 (1895).

¹⁵ HEIDUSCHKA, QUINCKE: *Arch.* **245**, 459 (1907). — JÖRGENSEN: *Z. Nahr.* **13**, 241 (1907).

¹⁶ BODEWIG: *B.* **14**, 2788 (1881).

¹⁷ KRAUT: *A.* **137**, 254 (1866).

¹⁸ ANSCHÜTZ: *B.* **10**, 1883 (1877).

¹⁹ KRAFFT, NÖRDLINGER: *B.* **22**, 816 (1889).

²⁰ OECHSNER DE CONINCK: *Bull.* (4) **15**, 93 (1914).

Beim Glühen mit *Zinkstaub*¹ gibt das Ammoniumsals Pyrrol (Fichtenspanreaktion). Nach VIRTANEN, FONTELL² geben aber auch 2 mg Milchsäure, Brenztraubensäure, Dioxyceton und Acetaldehyd deutliche Pyrrolreaktion, was u. U. zu berücksichtigen ist.

p-Phenylphenacylester. *F.* 208°³ (aus 95proz. Alkohol).

p-Nitrobenzylester. *F.* 88,4°⁴.

Phenacylester. *F.* 148°⁵ (aus verd. Alkohol).

p-Chlorphenacylester. *F.* 197,5°⁶ (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacylester. *F.* 211°⁶ (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁷.

Als *Silbersalz* in neutraler Lösung⁸. Man zerlegt das Salz mit $\frac{n}{10}$ -Chlornatrium und titriert das überschüssige Kochsalz, oder man titriert das überschüssige Silber mit Rhodan. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silberlösung = 0,0059 g Bernsteinsäure. Auf $\pm 5\%$ genau.

Siehe dazu KUNZ: *Z. Nahr.* 6, 721 (1903). — VON DER HEIDE, SCHWENK: *Z. anal.* 51, 631 (1912). — MOYLE: *Bioch. J.* 18, 351 (1924). — CLUTTERBUCK: *Bioch. J.* 22, 745 (1929).

Als *basisches Eisensalz*⁹. Rotbrauner, sehr voluminöser Niederschlag, getrocknet ziegelrot. Dient zur Bestimmung der Bernsteinsäure neben Oxal-, Wein-, Citronensäure. Siehe JÖRGENSEN: *Z. Nahr.* 13, 241 (1907). — ALBAHARY: *Ann. fals.* 5, 147 (1912). — BORNTÄGER: *Z. Nahr.* 55, 112 (1928).

Nach ZEREWITINOFF: *B.* 40, 2030 (1907).

Mikrochemischer Nachweis¹⁰. Monokline Prismen, aus wässriger Lösung selten deutlich, Brechungsindices 1,62, 1,43. Das Sublimat (Anhydrid?) bildet ein feines, rhombisches Gitter. Aus salpetersaurer Lösung erhält man Rauten und schiefwinklige Prismen. Im Gegensatz zur Oxalsäure zeigen auch die kleinsten Individuen kräftige Polarisationsfarben.

Beim Umkrystallisieren aus Safraninlösung erhält man Krystalle von farblos-violetttem Pleochroismus.

Bringt man ein Körnchen *Bleiacetat* in die Lösung von Bernsteinsäure oder einem Succinat, so geht von jenem eine staubförmige Trübung aus. Nach einer Weile findet man kleine charakteristische Rauten, auch Wetzsteine und daraus zusammengesetzte Drusen¹¹.

Silbernitrat bringt auch in stark verdünnten Bernsteinsäurelösungen eine Fällung hervor. Die Krystalle sind nach BEHRENS sehr mannigfaltig, am häufigsten sieht man linsenförmige Gestalten, die in ihrer Anordnung etwa an Hefezellen erinnern.

Oxalsäure und Bernsteinsäure können durch Sublimation getrennt werden, wenn man das Gemisch in dünner Schicht erhitzt; Oxalsäure ist flüchtiger.

$C_4H_6O_4$	M. G. 118
C	40,7%
H	5,1%

¹ NEUBERG: *Z. physiol.* 31, 574 (1901).

² VIRTANEN, FONTELL: *Ann. Sc. Fenn. A* 26, Nr 10 (1926).

³ DRAKE, BRONTSKY: *Am. soc.* 52, 3715 (1910).

⁴ LYMAN, REID: *Am. soc.* 30, 705 (1917). ⁵ RATHER, REID: *Am. soc.* 41, 83 (1919).

⁶ JUDEFIND, REID: *Am. soc.* 42, 1054 (1920).

⁷ PHELPS, WEED: *Z. an.* 59, 114, 120 (1908). — LABORDE, MOREAU: *Ann. Inst. Pasteur* 13, 657 (1899). — TASMAN: *Ch. Week.* 29, 40, 694 (1932).

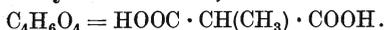
⁸ RAU: *Z. anal.* 32, 486 (1893).

⁹ BORDAS: *J. pharm. chim.* (6) 7, 407 (1898).

¹⁰ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 218.

¹¹ Diese Reaktion wird als die beste empfohlen: KLEIN, WERNER: *Z. physiol.* 143, 145 (1925).

170. Methylmalonsäure, Isobernsteinsäure.



Nadeln (aus Essigester-Ligroin)¹, Prismen oder Täfelchen (aus Äther-Benzol)², *F.* 120—135° unter Zerfall in Propionsäure und Kohlendioxyd¹.

Nachweis. Die gesättigte Lösung des Natriumsalzes gibt mit *Eisenchlorid*³ in der Kälte zunächst keinen Niederschlag (Unterschied von Bernsteinsäure). Nach einiger Zeit entsteht eine braune, durchsichtige Gallerte³.

Diamid. *F.* 216—217° (korr.)⁴ aus Wasser, Alkohol oder Nitrobenzol⁵.

*Dihydrazid*⁶. Nadeln, *F.* 172—173°⁷ (aus verd. Alkohol), 179°^{2, 8}. Diacetyl-derivat *F.* 225°⁹.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	M. G. 118
C	40,7%
H	5,1%

171. Dimethylmalonsäure.



Tetragonal-trapezoedrische¹⁰ Prismen (aus Benzol + Ligroin)¹¹, *F.* 192—195° (u. Zers.)¹². Sublimiert bei 100—120° in Nadeln¹¹.

Nachweis. *Diamid*¹³. *F.* 269° (korr.).

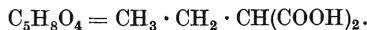
*Dihydrazid*¹⁴. Prismen, *F.* 208° (aus Alkohol).

p-Nitrobenzylester¹⁵. *F.* 83,6° (aus 63proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2030 (1907).

172. Äthylmalonsäure.



Prismen, manchmal mit 1 H₂O, das bei 100° entweicht¹⁶, *F.* 111,5°^{16, 17} (wasserfrei) aus Wasser.

Nachweis. *Bariumsalz*¹⁸ mit 1 H₂O. Halbkugelig gruppierte Krystalle, die beim Zerdrücken in fettige, feine Blättchen oder flache Nadeln zerfallen. Bei 130° geht das Salz glatt in buttersaures Barium über.

Zinksalz^{17, 19}. Kleine, 6seitige, zuweilen auch quadratische Tafeln (aus Wasser).

*Diamid*²⁰. *F.* 216° (korr.) aus Wasser oder Alkohol.

¹ R. MEYER, BOCK: A. 347, 99 (1906).

² WOLFF: A. 325, 145 (1902).

³ Beilstein, 4. Aufl., II, 628 (1920).

⁴ HANS MEYER: M. 27, 45 (1906).

⁵ FRANCHMONT, KLOBBIE: Rec. 8, 288 (1889).

⁶ RICHTER: Z. 1868, 452.

⁷ CÄSAR: Diss. Heidelberg 1901. — CURTIUS: J. pr. (2) 94, 299 (1916).

⁸ BÜLOW, ROZENHARDT: B. 42, 4801 (1909).

⁹ BÜLOW, WEIDLICH: B. 39, 3376 (1906).

¹⁰ DRUGMANN: Z. Kr. 53, 244 (1914).

¹¹ THORNE: Soc. 39, 544 (1881). — MARKOWNIKOW: A. 182, 337 (1876).

¹² KÖNIGS, HÖRLIN: B. 26, 2049 (1893).

¹³ HANS MEYER: B. 39, 199 (1906) — M. 27, 46 (1906). — PERKIN: Soc. 83, 1242 (1903).

¹⁴ CURTIUS: J. pr. (2) 94, 308 (1916).

¹⁵ LYMAN, REID: Am. soc. 39, 710 (1917).

¹⁶ MASSOL: C. r. 126, 1354 (1898).

¹⁷ CONRAD: A. 204, 136 (1880).

¹⁸ DAIMLER: A. 249, 177 (1888).

¹⁹ MARKOWNIKOW: A. 182, 337 (1876).

²⁰ FREUND, GOLDSMITH: B. 21, 1245 (1888). — HANS MEYER: M. 28, 5 (1907).

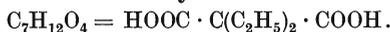
*Dihydrazid*¹. *F.* 168° (aus Alkohol). Dipikrat *F.* 187°.

*p-Nitrobenzylester*². *F.* 75,2° (aus 63proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

C ₅ H ₈ O ₄	M. G. 132
C	45,4%
H	6,1%

173. Diäthylmalonsäure.



Prismen (aus Wasser). Aus Benzol mit 1—2 Krystallbenzol³. *F.* 125°⁴.

Nachweis. *Diamid*⁵. Flächenreiche Krystalle oder lange Nadeln, *F.* 224° (korr.) aus Wasser. Sublimierbar. Verbindung mit Chloral: Prismen, *F.* 178° (aus Alkohol). Beständig gegen heiße, verdünnte Salzsäure⁶.

*p-Nitrobenzylester*². *F.* 91,2° (aus 63proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

C ₇ H ₁₂ O ₄	M. G. 160
C	52,5%
H	7,5%

174. Glutarsäure, n-Brenzweinsäure.



Vierseitige, breite Prismen (aus Wasser⁷ oder Benzol⁸), *F.* 97,5°⁷, *Kp.* 302 bis 304°⁷, *Kp.*₂₀ 200°⁹. Beim 3stündigen Kochen unter 10 mm entsteht das Anhydrid¹⁰. Dünne Nadeln, *F.* 56—57° (aus Äther), *Kp.* 286—288° (korr.), *Kp.*₁₀ 150°¹¹.

Nachweis. *Zinksalz*⁷. Beim Erwärmen der Säure mit Zinkcarbonat. Sehr charakteristische, mikroskopische, rechteckige Tafeln mit einspringenden Winkeln an den gegenüberliegenden, kleineren Seiten des Rechtecks.

*Diamid*¹¹. Blättchen, *F.* 176° (u. Zers.) aus Wasser oder Alkohol. Diacetyl-derivat glänzende Nadeln, *F.* 210—211° (aus Wasser).

*Imid*¹². Kleine, glänzende Schuppen, *F.* 151—152° (aus Alkohol). Sublimierbar.

*p-Phenylphenacylester*¹³. *F.* 152° (aus Aceton).

*Phenacylester*¹⁴. *F.* 104,5° (aus Alkohol).

*p-Bromphenacylester*¹⁵. *F.* 136,8° (aus Aceton).

*Dihydrazid*¹⁶. Blätter, *F.* 176° (aus verd. Alkohol).

Trennung von Bernsteinsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure: BOUVEAULT: Bull. (3) 19, 562 (1898).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise¹⁷.

¹ CURTIUS: J. pr. (2) 94, 309 (1916).

² LYMAN, REID: Am. soc. 39, 710 (1917).

³ VAN ROMBURGH: Rec. 5, 239 (1886).

⁴ DAMMLER: A. 249, 181 (1888).

⁵ E. FISCHER, DILTHEY: B. 35, 854 (1902).

⁶ BUCROWS, KEANE: Soc. 91, 271 (1907).

⁷ MARKOWNIKOW: A. 182, 337 (1876).

⁸ Bei starkem Abkühlen: MARVEL, TULEY: Org. Synth. Sammelb. I, 284 (1932).

⁹ AUGER: A. ch. (6) 22, 357 (1891).

¹⁰ KRAFFT, NÖRDLINGER: B. 22, 817 (1889).

¹¹ MARKOWNIKOW: Russ. 9, 283 (1877). — PINNER: B. 23, 2943 (1890).

¹² BERNHEIMER: G. 12, 281 (1882).

¹³ DRAKE, SWEENEY: Am. soc. 54, 2060 (1932).

¹⁴ RATHER, REID: Am. soc. 41, 83 (1919).

¹⁵ KELLY, KLEFF: Am. soc. 54, 4444 (1932).

¹⁶ CLEMM: J. pr. (2) 62, 194 (1900).

¹⁷ ASTRUC: C. r. 130, 253 (1900).

175. Brenzweinsäure.



Triklone Prismen¹, *F.* 112,5°² (aus Wasser). Beim Erhitzen auf 200° entsteht das Anhydrid, *F.* 31,5—32°, *Kp.* 247,9° (korr.)³.

Nachweis. *Diamid*⁴. *F.* 225°.

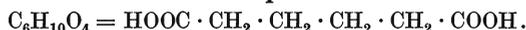
*Phenacylester*⁵. *F.* 101,5° (aus verd. Alkohol).

*Chininsalz*⁶. *F.* 174—175° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	M. G. 132
C	45,4%
H	6,1%

176. Adipinsäure.



Monoklin-prismatische Krystalle (aus Essigester⁷ oder besser Salpetersäure 1,42⁸), *F.* 153—154° (korr.)⁹, *Kp.*₁₀₀ 265°¹⁰.

Nachweis. *Silbersalz*⁸. Blättchen (aus Wasser).

*Diamid*¹¹. Krystallines Pulver, *F.* 220° (aus Wasser).

*Dihydrazid*¹². Blätter, *F.* 171° (aus Wasser oder verd. Alkohol).

*Phenacylester*¹³. *F.* 87,6° (aus Aceton).

*p-Phenylphenacylester*¹⁴. *F.* 148° (aus Aceton).

p-Bromphenacylester. *F.* 152,6° (korr.) aus Alkohol oder Eisessig¹⁵, 154,5°¹³.

Trennung von Korksäure. Adipinsäure ist in Äther schwerer, in Wasser leichter löslich als Korksäure⁸.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	M. G. 146
C	49,3%
H	6,9%

177. Pimelinsäure.



Monoklin-prismatische Tafeln¹⁶, *F.* 105—106° (aus Wasser)¹⁷, *Kp.*₁₀₀ 272°¹⁰. Unzersetzt sublimierbar¹⁸.

Nachweis. *Dihydrazid*¹¹. *F.* 182° (aus Alkohol). Dipikrat *F.* 166°.

*p-Phenylphenacylester*¹⁴. *F.* 145—148° (u. Zers.) aus 95proz. Alkohol.

*Phenacylester*¹³. *F.* 72,4° (aus Aceton).

*p-Bromphenacylester*¹³. *F.* 136,6° (aus Aceton).

- ¹ RAMELSBERG: A. Phys. **94**, 519 (1855).
² BÖTTINGER: B. **11**, 1352 (1878). ³ PERKIN: Soc. **53**, 564 (1888).
⁴ ROITNER: M. **17**, 184 (1896). — MORRELL: Soc. **105**, 2706 (1914).
⁵ RATHER, REID: Am. soc. **41**, 83 (1919).
⁶ LADENBURG: A. **364**, 230 (1909). ⁷ BRUGNATELLI: B. **29**, 485 (1896).
⁸ DIETERLE, HELL: B. **17**, 2222 (1884). — ELLIS: Org. Synth. Sammelbd. I, 18 (1932).
⁹ CIAMICIAN, SILBER: B. **29**, 485 (1896).
¹⁰ KRAFFT, NÖRDLINGER: B. **22**, 818 (1889).
¹¹ HENRY: C. r. **100**, 944 (1885). ¹² CURTIUS: J. pr. (2) **91**, 4 (1915).
¹³ KELLY, KLEFF: Am. soc. **54**, 4444 (1932).
¹⁴ DRAKE, SWEENEY: Am. soc. **54**, 2060 (1932).
¹⁵ LUND, LANGVAD: Am. soc. **54**, 4107 (1932).
¹⁶ V. LANG: M. **5**, 359 (1884). — HAITINGER, LIEBEN: M. **5**, 359 (1884). — DRUGMAN: Z. Kr. **53**, 254 (1914).
¹⁷ AUWERS: A. **292**, 151 (1896). ¹⁸ VOLHARD: A. **267**, 81 (1892).

Trennung von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure: BOUVEAULT: Bull. (3) 19, 562 (1898).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$C_7H_{12}O_4$	M. G. 160
C	52,5%
H	7,5%

178. Korksäure.



Nadeln oder unregelmäßige Tafeln¹ (aus Wasser), *F.* 144°². Destilliert gegen 300° unter partieller Anhydridbildung³, *Kp.*₁₀₀ 279°¹, *Kp.*₁₀ 219,5°¹.

Nachweis. *Silbersalz*^{3, 4}. Pulveriger Niederschlag. 100 T. Wasser von 8° lösen 0,0075 T. Salz.

Calciumsalz^{3, 4}. Pulverig. Hält 1 H₂O. 100 T. Wasser lösen bei 14° 0,62, bei 100° 0,423 T. wasserfreies Salz.

Bariumsalz^{3, 4}. Krystallinisch. Wasserfrei. 100 T. Wasser lösen bei 7,5° 2,19, bei 100° 1,8 T. Salz.

Kupfersalz^{3, 4}. Das blaugrüne Salz mit 1 H₂O geht beim längeren Stehen unter Wasser in das ultramarinblaue Salz mit 2 H₂O über. 100 T. Wasser lösen bei 16° 0,024 T. wasserfreies Salz.

*Diamid*⁵. *F.* 216—217° (aus Alkohol und Wasser).

*Dihydrazid*⁶. Blätter, *F.* 185—186° (aus verd. Alkohol).

*Phenacylester*⁷. *F.* 102,4° (aus Aceton).

*p-Bromphenacylester*⁷. *F.* 144,2° (aus Aceton).

*p-Phenylphenacylester*⁸. *F.* 151° (aus Aceton).

Trennung von *Azelainsäure*⁹. 100 T. Äther lösen bei 15° 0,809 T. Korksäure und 2,68 T. Azelainsäure.

Das gepulverte Säuregemisch wird wiederholt mit der 10fachen Menge Äther ausgeschüttelt, der Ätherrückstand in heißem Wasser gelöst und die Azelainsäure als Magnesiumsalz gewonnen.

Der ätherunlösliche Anteil besteht aus Korksäure, die nur wenig Azelainsäure enthält.

BLAISE, KÖHLER² extrahieren mit siedendem Benzol, in dem die Korksäure fast unlöslich ist.

Bestimmung durch *Titration* mit Phenolphthalein in wässriger Lösung¹⁰.

$C_8H_{14}O_4$	M. G. 174
C	55,1%
H	8,0%

¹ KRAFFT, NÖRDLINGER: B. 22, 818 (1889).

² BLAISE, KÖHLER: Bull. (4) 5, 689 (1909).

³ GANTTER, HELL: B. 19, 1166 (1880). — ANDERLINI: G. 24 I, 475 (1894).

⁴ BAYER: B. 30, 1964 (1897).

⁵ ASCHAN: B. 31, 2350 (1898).

⁶ CURTIUS, CLEMM: B. 29, 1166 (1896). — J. pr. (6) 62, 198 (1900).

⁷ KELLY, KLEFF: Am. soc. 54, 4444 (1932).

⁸ DRAKE, SWEENEY: Am. soc. 54, 2060 (1932).

⁹ GANTTER, HELL: B. 14, 1552 (1881). — DERLON: B. 31, 1959 (1898). — ÉTAIX: A. ch. (7) 9, 384 (1896).

¹⁰ WILLSTÄTTER, VERAGUTH: B. 30, 1964 (1897).

Schmelzpunkte von Korksäure-Azelainsäure-Gemischen¹.

Zusammensetzung des Gemenges	Schmelzpunkt	Aussehen des geschmolzenen Säuregemenges nach dem Erstarren
Azelainsäure + Korksäure 10,0 Mol + 0,0 Mol (100% + 0%)	106°	Vierseitige, große, schachbrettartig zusammenhängende, perlmutterglänzende Blättchen.
9,5 Mol + 0,5 Mol (95% + 5%)	104°	Ähnliche, nur kleinere, glänzende Blättchen.
9,0 Mol + 1,0 Mol (90% + 10%)	103,5°	Die Blättchen runden sich ab und werden trübe; die Oberfläche verliert teilweise ihren Zusammenhang.
8,5 Mol + 1,5 Mol (86% + 14%)	98,5°	Die Krystalle bilden große, kugelförmige, porzellanartige, unzusammenhängende Aggregate.
8,0 Mol + 20,0 Mol (81% + 19%)	98°	} Ebenso. Die Oberfläche ist durch große Höhlungen unterbrochen.
7,5 Mol + 2,5 Mol (76% + 24%)	96°	
7,0 Mol + 3,0 Mol (72% + 28%)	98—100°	Die kugel- oder warzenförmigen Aggregate werden kleiner; die Fläche zusammenhängender und porzellanartiger.
6,5 Mol + 3,5 Mol (66% + 34%)	99—101°	Das porzellanartige Aussehen der Fläche nimmt zu.
6,0 Mol + 4,0 Mol (62% + 38%)	106—109°	} Die Fläche wird vollständig porzellanartig.
5,5 Mol + 4,5 Mol (57% + 43%)	108—109°	
5,0 Mol + 5,0 Mol (51% + 49%)	115°	Die porzellanartige Oberfläche ist von vereinzelt glänzenden Nadelchen durchzogen.
4,0 Mol + 6,0 Mol (42% + 58%)	123°	Die Nadeln vermehren sich.
3,0 Mol + 7,0 Mol (31% + 69%)	124—128°	Das porzellanartige Aussehen verschwindet und macht einem feinstrahlig krystallinischen Platz.
2,0 Mol + 8,0 Mol (21% + 79%)	125—130°	Das porzellanartige Aussehen ist vollständig verschwunden; die Nadeln werden größer und breiter.
1,0 Mol + 9,0 Mol (10% + 90%)	135—136°	} Immer breiter und länger werdende, strahlig gruppierte, glasglänzende Nadeln.
0,0 Mol + 10,0 Mol (0% + 100%)	149°	

179. Azelainsäure.



Blätter oder abgeplattete Nadeln, *F.* 106,5°² (aus Äther), *Kp.*₁₀₀ 286,5°³.

Nachweis. *Diamid*⁴. Prismen, *F.* 175—176°.

*Phenacylester*⁵. *F.* 69,7° (aus Aceton).

*p-Phenylphenacylester*⁶. *F.* 141° (aus Aceton).

*p-Bromphenacylester*⁵. *F.* 130,6° (aus Aceton).

¹ GANTTER, HELL: B. 14, 1547 (1881). ² HARRIES, THIEME: A. 343, 360 (1905).

³ KRAFFT, NÖRDLINGER: B. 22, 818 (1889).

⁴ SSOLANINA: RUSS. 29, 410 (1897). ⁵ KELLY, KLEFF: Am. soc. 54, 4444 (1932).

⁶ DRAKE, SWEENEY: Am. soc. 54, 2060 (1932).

Trennung von Korksäure¹. Man suspendiert je 3 T. des Gemisches in 15 T. Benzol und setzt so viel (ca. 4 T.) abs. Alkohol zu, bis in der Hitze Lösung erfolgt. Beim Erkalten krystallisiert fast reine Korksäure aus. Siehe auch unter Korksäure.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise².

C ₉ H ₁₆ O ₄	M. G. 188
C	57,4%
H	8,5%

180. Sebacinsäure.



Federartige Krystalle oder dünne Blättchen, *F.* 134,5°^{3, 4} (aus Wasser), *Kp.*₁₀₀ 294,5°³, *Kp.*₁₀ 232°³. Sublimierbar⁵.

Nachweis. *Silbersalz*⁶ läßt sich aus viel siedendem Wasser umkrystallisieren und dadurch von Korksäure trennen.

*Dimethylester*⁷. Nadeln oder Tafeln, *F.* 38° (aus Äther).

*Diamid*⁷. Zusammengewachsene Prismen oder Blättchen, *F.* 210° (aus Eisessig durch Wasser).

*Dihydrazid*⁸. Blätter, *F.* 184—185° (aus Wasser). Chlorhydrat *F.* 250°.

*p-Phenylphenacyl ester*⁹. *F.* 140° (aus Aceton).

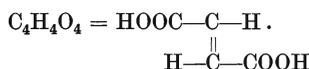
*p-Nitrobenzylester*¹⁰. *F.* 72,6° (aus 63proz. Alkohol).

*Phenacyl ester*¹¹. *F.* 80,4° (aus Aceton).

Bestimmung durch Titration mit Phenolphthalein oder Poirrierblau. Gegen Methylorange neutral².

C ₁₀ H ₁₈ O ₄	M. G. 202
C	59,4%
H	8,9%

181. Fumarsäure.



Kleine Prismen, Nadeln oder breite Blätter, *F.* 286—287°¹² (in geschlossener Capillare) aus Wasser¹³. Bei ca. 200° unzersetzt flüchtig¹⁴.

Nachweis. *p-Nitrobenzylester*¹⁵. *F.* 150,8° (aus 95proz. Alkohol). Viel schwerer löslich als der Maleinsäureester.

*Phenacyl ester*¹⁶. *F.* 204—205° (korr.) aus Essigsäure¹⁷.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise¹⁸.

Mit *Mercuronitrat* (Trennung von Äpfelsäure und Bernsteinsäure). Die Lösung wird 5% salpetersauer gemacht und pro Gramm Fumarsäure 50 ccm

¹ DAY, KON, STEVENSON: Soc. **117**, 639 (1920).

² ASTRUC: C. r. **130**, 253 (1900).

³ KRAFFT, NÖRDLINGER: B. **22**, 818 (1889).

⁴ VOERMAN: Rec. **23**, 272 (1904).

⁵ REDTENBACHER: A. **35**, 190 (1840).

⁶ NEISON: Soc. **27**, 305 (1874).

⁷ HANS MEYER: M. **22**, 421 (1901).

⁸ STELLER: J. pr. (2) **62**, 216 (1900).

⁹ DRAKE, SWEENEY: Am. soc. **54**, 2060 (1932).

¹⁰ LYMAN, REID: Am. soc. **39**, 710 (1917).

¹¹ KELLY, KLEFF: Am. soc. **54**, 4444 (1932).

¹² MICHAEL: B. **28**, 1631 (1895).

¹³ TANATAR, TSCHELEBEJEV: Russ. **22**, 549 (1890).

¹⁴ WISLICENUS: A. **246**, 93 (1888).

¹⁵ LYMAN, REID: Am. soc. **39**, 708 (1917).

¹⁶ RATHER, REID: Am. soc. **41**, 80 (1919).

¹⁷ VAN DUIN: Rec. **47**, 715 (1928).

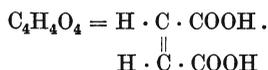
¹⁸ BISHOP, KITTREDGE, HILDEBRAND: Am. soc. **44**, 135 (1922).

einer 10proz. Mercuronitratlösung in 5proz. Salpetersäure zugesetzt. Es fallen ca. 95% des Fumarates¹.

Mikrochemischer Nachweis². Mit *Bleiacetat* dünne, rechts auslöschende Prismen, oft durch Domaflächen abgestumpft, nicht selten sternförmig angeordnet.

Mit *Kupferacetat* aus neutraler Lösung hellblaue Sphärite, seltener sternförmig gruppierte Nadelchen. Beim Eindunsten bilden sich vielfach durch Domaflächen abgestumpfte, rechts auslöschende Prismen.

182. Maleinsäure.



Monokline Prismen³, *F.* 130—130,5°⁴ (aus Wasser oder Alkohol). Beginnt bei 160° unter Anhydridbildung zu sieden⁵. Anhydrid trimetrische³ Krystalle, *F.* 60°⁶, *Kp.* 202°⁷.

Nachweis. *Bariumsalz*⁸ mit 1 H₂O. Monokline Krystalle. Wird erst bei 130—135° wasserfrei. 100 T. Wasser lösen bei 14,5° 0,5837 T. Salz. Mittels dieses Salzes können noch 0,05 g Maleinsäure nachgewiesen werden⁹.

p-Nitrobenzylester¹⁰. *F.* 89,3° (aus 63proz. Alkohol), 91° (korr.)¹¹.

*Phenacylester*¹². *F.* 128—129° (korr.) aus Eisessig durch Wasser¹¹.

p-Phenylphenacylester¹³. *F.* 168° (aus 95proz. Alkohol).

*Umwandlung in Fumarsäure*¹⁴ erfolgt in wenigen Minuten fast quantitativ bei Sonnenlichteinwirkung auf die wässrige Lösung bei Gegenwart einer Spur Brom.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise¹⁵.

C ₄ H ₄ O ₄	M. G. 116
C	41,4%
H	3,4%

183. Glutaconsäure.



Prismatische Nadeln, *F.* 138° (aus Äther)¹⁶. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther¹⁷.

Nachweis. *Zinksalz*¹⁷ in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

*Silbersalz*¹⁷. Krystalle (aus viel siedendem Wasser). Ag = 62,8%.

Überführung in das Anhydrid^{18, 19} durch Kochen mit phosphortrichloridhaltigem Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. Anhydrid schwach gelbliche,

¹ HAHN, HAARMANN: Z. Biol. **87**, 107 (1928); **89**, 159 (1929).

² VAN ITALIE: Ph. Week. **59**, 1312 (1922). — WAGENAAR: Ph. Week. **64**, 6 (1927).

³ BODEWIG: J. **1881**, 716. — SCHAUM, SCHÄLING, KLAUSING: A. **411**, 193 (1916).

⁴ KEMPF: J. pr. (2) **78**, 239 (1908).

⁵ PELOUZE: A. **11**, 266 (1834).

⁶ FITTIG: A. **188**, 87 (1877).

⁷ ANSCHÜTZ: B. **12**, 2281 (1879).

⁸ VORLÄNDER: A. **280**, 192 (1894).

⁹ SCHMALFUSS, KEITEL: Z. physiol. **138**, 156 (1924).

¹⁰ LYMAN, REID: Am. soc. **39**, 708 (1917).

¹¹ VAN DUIN: Rec. **47**, 715 (1928).

¹² RATHER, REID: Am. soc. **41**, 80 (1919).

¹³ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3719 (1930).

¹⁴ CIAMICIAN, SILBER: B. **36**, 4267 (1903).

¹⁵ BISHOP, KITTREDGE, HILDEBRAND: Am. soc. **44**, 135 (1932).

¹⁶ GUTHZEIT, BOLAM: J. pr. (2) **54**, 372 (1896). — BUCHNER: B. **23**, 703 (1890).

¹⁷ CONRAD, GUTHZEIT: A. **222**, 253 (1884).

¹⁸ BUCHNER: B. **27**, 882 (1894).

¹⁹ BLAND, THORPE: Soc. **101**, 863 (1912).

flache Nadeln, die sich allmählich grünlich färben, *F.* 87° (aus Äther). Mit wässrigem Eisenchlorid Braunfärbung¹. Reines Acetylchlorid gibt kein Anhydrid².

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise³.

184. Itaconsäure.



Rhombisch-bipyramidal⁴, *F.* 161—162° (u. Zers.)⁵, 172° (aus Wasser)⁶. Nicht flüchtig mit Wasserdampf⁵. Geht bei der Destillation in Citraconsäureanhydrid über⁷. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid⁸, Phosphorpentoxyd (in Toluol)⁹, Acetylchlorid⁷ oder Essigsäureanhydrid¹⁰ dagegen entsteht *Itaconsäureanhydrid*, *F.* 68°. Rhombische Prismen (aus Chloroform).

Nachweis. *Calciumsalz*⁶ mit 2 H₂O. Blätter. Löslich in 13—14 T. Wasser von 12°.

*Diamid*¹¹. *F.* 192° (aus Wasser).

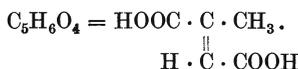
*Phenacyl ester*¹². *F.* 79,5° (aus Alkohol).

*p-Bromphenacyl ester*¹³. *F.* 117,4° (aus Aceton).

Läßt sich katalytisch zu *Brenzweinsäure* reduzieren⁶.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise³.

185. Mesaconsäure.



Rhombische Nadeln (aus verd. Salpetersäure oder Alkohol), ohne Spaltbarkeit¹⁴; monokline Tafeln (aus Äther oder Essigester), sehr gut spaltbar¹⁵, *F.* 204,5°^{16, 17}. Unzersetzt sublimierbar¹⁸. *Kp.* 250°¹⁶ unter Übergang in Citraconsäureanhydrid, das auch mit Acetylchlorid (bei 100°) erhalten wird¹⁹.

Nachweis. *Diamid*. Platten, *F.* 177—177,5° (aus Wasser)¹¹.

*Dihydrazid*¹⁷. Stäbchen, *F.* 217—218° (korr.; u. Zers.) aus verd. Alkohol.

*p-Nitrobenzylester*¹⁷. Stäbe und Platten, *F.* 134° (korr.) aus verd. Alkohol.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise³.

Bestimmung von *Itaconsäure* und *Mesaconsäure* in *Mischungen*²⁰. Mesaconsäure addiert 37,3%, Itaconsäure 67,3% Jod bei 16,8° (Brom-Bromkalium-Methode).

¹ VERKADE: Ak. Amsterdam **24**, 955 (1915).

² BLAND, THORPE: Soc. **101**, 863 (1912).

³ ASTRUC: C. r. **130**, 253 (1900).

⁴ HINTZE: Groths Ch. Kr. **3**, 418 (1879).

⁵ FITTIG, LANGWORTHY: A. **304**, 145 (1899). — PIUTTI, CALCAGNI: G. **40 I**, 580 (1910). — SIMONSEN: Soc. **107**, 787 (1915).

⁶ KINOSHITA: Acta phytoch. **5**, 27 (1931).

⁷ ANSCHÜTZ, PETRI: B. **13**, 1540 (1880).

⁸ HANS MEYER: M. **22**, 422 (1901).

⁹ BAKUNIN: G. **30 II**, 361 (1900).

¹⁰ BODEWIG: J. **1881**, 732. — FITTIG, BOCK: A. **331**, 174 (1904).

¹¹ STRECKER: B. **15**, 1640 (1882).

¹² RATHER, REID: Am. soc. **41**, 80 (1919).

¹³ KELLY, KLEFF: Am. soc. **54**, 4444 (1932).

¹⁴ DRUGMAN: Z. Kr. **53**, 260 (1914).

¹⁵ STEFL: Z. Kr. **53**, 356 (1914).

¹⁶ MORAWSKI: J. pr. (2) **11**, 465 (1875).

¹⁷ MOTTERN, KEENAN: Am. soc. **53**, 2347 (1931). — Hier auch kristallographische Daten.

¹⁸ GOTTLIEB: A. **77**, 269 (1851).

¹⁹ PETRI: B. **14**, 1636 (1881).

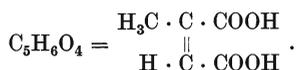
²⁰ LINSTEAD, MANN: Soc. **1931**, 723.

Bei Gemischen werden folgende Jodbeträge addiert:

% Mesaconsäure:	100	80	60	40	20	0
% addiertes Jod:	37,3	43,3	49,5	55,9	62,2	67,3.

C ₅ H ₆ O ₄	M. G. 130
C	46,2%
H	4,6%

186. Citraconsäure.



Trikline Prismen oder Tafeln (aus Äther-Benzol)¹, dünne, flache Nadeln (aus Äther-Ligroin)², *F.* 91° (u. Zers.)². Sehr hygroskopisch¹. Flüchtig (als Anhydrid) mit Wasserdampf, im Gegensatz zu Mesaconsäure und Itaconsäure². Lagert sich (in Chloroform-Äther) bei Gegenwart von Brom im Sonnenlicht in Mesaconsäure um².

Nachweis. *Silbersalz.* Lange Nadeln (aus heißem Wasser), Säulen mit 1 H₂O (aus kaltem Wasser)³. *Ag* = 66,7%.

*Anhydrid*⁴. Sirup, der durch Impfen mit Itaconsäureanhydrid bei -15 bis -18° zum Krystallisieren gebracht werden kann^{4, 5}. Große Lamellen *F.* 7—8°.

*Mesaconanilsäure*⁴. *F.* 163° (u. Zers.).

*Phenacylester*⁶. *F.* 108,5° (aus Alkohol).

*Diamid*⁷. Glasglänzende, dünne Tafeln, die beim Liegen matt werden, *F.* 185 bis 187° (u. Zers.) aus verd. Alkohol.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁸.

C ₅ H ₆ O ₄	M. G. 130
C	46,2%
H	4,6%

187. Tricarballylsäure.



Große Prismen, *F.* 166° (aus Wasser oder Äther)⁹. Sublimierbar¹⁰.

Nachweis. *Triamid*¹¹. Prismen, *F.* 205—207° (u. Zers.) aus Wasser.

*Trihydrazid*¹². *F.* 195—196° (aus verd. Alkohol). Chlorhydrat *F.* 148° (u. Zers.).

p-Chlorphenacylester¹³. *F.* 125,6° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacylester¹³. *F.* 186° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

C ₆ H ₈ O ₆	M. G. 176
C	40,9%
H	4,5%

¹ DRUGMAN: Z. Kr. **53**, 261 (1914).

² FITTIG, LANGWORTHY: A. **304**, 147 (1899).

³ CRASSO: A. **34**, 78 (1840). ⁴ HANS MEYER: M. **22**, 422 (1901).

⁵ ANSCHÜTZ, REUTER: A. **254**, 135 (1889).

⁶ RATHER, REID: Am. soc. **41**, 80 (1919).

⁷ STRECKER: B. **15**, 1640 (1882).

⁸ ASTRUC: C. r. **130**, 253 (1900).

⁹ LIPPMANN: B. **12**, 1650 (1879).

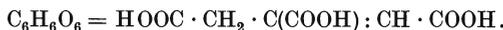
¹⁰ WICHELHAUS: A. **132**, 66 (1864).

¹¹ EMERY: B. **22**, 2923 (1889).

¹² CURTIUS, HESSE: J. pr. (2) **62**, 235 (1900).

¹³ JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1055 (1920).

188. Aconitsäure.



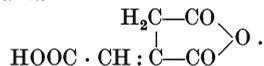
Vierseitige Blättchen oder Nadeln (aus Wasser oder Äther), *F.* 186° (aus Wasser), 191—192° (aus Äther mit Ligroin)¹.

Nachweis. *Reaktion von* TAYLOR². Gibt man Essigsäureanhydrid zu einer Spur (weniger als 0,1 mg) Aconitsäure, so tritt Rosafärbung auf, die beim Erhitzen in tiefrot, fuchsinrot, blaugrün, schließlich braun übergeht. Schüttelt man die fuchsinrote Lösung mit Wasser und Äther, so wird ersteres rot, der Äther blau.

*Phenacylester*³. *F.* 90° (aus verd. Alkohol).

*p-Bromphenacylester*⁴. *F.* 186,0° (aus 95proz. Alkohol).

Überführung in das *Anhydrid*⁵



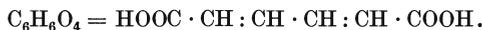
Durch Kochen mit phosphortrichloridhaltigem Acetylchlorid in Chloroform. Oktaedrische Krystalle oder Blättchen (aus Benzol), *F.* 78,5° (benzolfrei). Enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol. Gibt mit Dimethylanilin tiefrote Färbung. Geht durch Erhitzen im Vakuum in Itaconsäureanhydrid über.

Mit reinem Acetylchlorid⁶ oder mit Essigsäureanhydrid bei 40—45°⁷ gibt Aconitsäure ein enolisches Anhydrid, *F.* 135°.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁸.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	M. G. 174
C	41,4%
H	3,4%

189. Muconsäure.



Nadeln (aus Wasser)⁹, *F.* 301—303° (u. Zers.)¹⁰ (Trans-Trans)^{11, 12}. Löslich in Wasser 1:5000¹³, in Alkohol 1:100¹⁰, in Äther leichter als in Wasser¹⁰. *F.* 187—188° (Cis-Cis)^{12, 14} aus Wasser.

Nachweis. *Dimethylester*^{13, 15}. Lange Nadeln, *F.* 157° (aus Alkohol) (Trans-Trans), *F.* 75° (Cis-Cis)^{12, 14}.

*Diäthylester*¹⁶. Tafeln, *F.* 63—64° (aus verd. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$	M. G. 142
C	50,7%
H	4,2%

¹ CONRAD: B. **32**, 1007 (1899). ² TAYLOR: Soc. **115**, 887 (1919).

³ RATHER, REID: Am. soc. **41**, 83 (1919).

⁴ JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1055 (1920).

⁵ EASTERFIELD: Soc. **61**, 1009 (1892). — ANSCHÜTZ, BERTRAM: B. **37**, 3968 (1904). — MALACHOWSKI, GIEDROYĆ, JAZMANOWSKA: B. **61**, 2523 (1928).

⁶ BLAND, THORPE: Soc. **101**, 1490 (1912). ⁷ VERKADE: Rec. **40**, 381 (1921).

⁸ McMASTER: Am. soc. **36**, 1921 (1914). ⁹ JAFFÉ: Z. physiol. **62**, 85 (1909).

¹⁰ BEHREND, KOOLMAN: A. **394**, 243 (1912). — HENSEL, RIESSER: Z. physiol. **88**, 40 (1913). 293°.

¹¹ BEHREND, HEYER: A. **416**, 294 (1919) — Rec. **47**, 683 (1928).

¹² BOESEKEN, KERKHOVEN: Rec. **51**, 964 (1932).

¹³ RUPE: A. **256**, 23 (1890).

¹⁴ RUPE: A. **256**, 23 (1889). — FARMER: Soc. **123**, 2540 (1923).

¹⁵ HANS MEYER: M. **22**, 801 (1901). — DOEBNER: B. **35**, 1148 (1902).

¹⁶ RUHEMANN, BLACKMAN: Soc. **57**, 372 (1890).

190. Urethan.



Blättchen, *F.* 49,6°¹, *Kp.*₇₆₀ 184°².

Prüfung. D.A.B. VI, 744 (1926).

Nachweis. *Methylendiurethan*³. *F.* 131° (aus Alkohol oder Benzol).

*Chloralurethan*⁴. Blättrige Masse, *F.* 103°⁵ (aus Äther-Alkohol). Acetyl-derivat *F.* 47—49° (aus Äther-Ligroin).

*Benzalurethan*⁶. *F.* 178—179° (aus Alkohol).

Reaktion von FENTON S. 147.

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 487.

C ₃ H ₇ O ₂ N	M. G. 89
C	40,4%
H	7,8%
N	5,7%
C ₃ H ₂ O	50,6%

191. Cyansäure, Isoeyansäure.



Stechend riechendes, zu Tränen reizendes Gas. Die flüssige Säure (in der Kältemischung gewonnen) erzeugt auf der Haut Blasen und heftige Schmerzen⁷. Polymerisiert sich in flüssiger Form schon bei 0°. Verdünnte Lösungen in organischen Flüssigkeiten sind wochenlang haltbar⁸.

Nachweis. *Kobaltsalz*⁹ K₂[Co(CON)₄]. Dunkelazurblaue, quadratische, gewöhnlich tafelförmige, seltener spitze Pyramiden.

*Silbersalz*¹⁰. Mikroskopisch kleine, parallel laufende, bisweilen sägeförmig gezähnte Fasern. Durch Erhitzen mit Salmiak entsteht Harnstoff¹¹.

Bestimmung. Man fällt die wässrige Cyanatlösung mit überschüssiger n/10-Silbernitratlösung, filtriert und titriert das überschüssige Silber nach VOLHARD mit n/50-Ammoniumthiocyanat¹².

Acidimetrische Bestimmung von Natriumcyanat: MAUGUIN, SIMON: C. r. 169, 385 (1919).

CHON	M. G. 43
C	27,9%
H	2,3%
N	32,6%

192. Harnstoff.



Tetragonal-skalenoedrische, lange dünne Prismen¹³. Schmeckt kühlend, salpeterähnlich¹⁴. *F.* 132,7° (korr.)¹⁵ aus Wasser oder Alkohol¹³.

¹ STUCKGOLD: J. chim. phys. 15, 503 (1917).

² SCHMIDT: Z. phys. 58, 514 (1907).

³ CONRAD, HOCK: B. 36, 2206 (1903).

⁴ DIELS, SEIB: B. 42, 4065 (1906).

⁵ BISCHOFF: B. 7, 631 (1874).

⁶ Rosenthaler 429 (1923).

⁷ LIEBIG, WÖHLER: A. phys. 20, 384 (1832).

⁸ MICHAEL, HIBBERT: A. 364, 137 (1909).

⁹ BLUMSTRAND: J. pr. (2) 3, 321 (1871). — SAND: B. 36, 1441 (1903).

¹⁰ FOSSE: C. r. 171, 222 (1920).

¹¹ FOSSE: C. r. 171, 635 (1920).

¹² WALKER, HAMBLY: Soc. 67, 746 (1895). — FOSSE: C. r. 169, 92 (1919).

¹³ MEZ: Z. Kr. 35, 246 (1902).

¹⁴ PROUT: A. ch. (2) 10, 372 (1818).

¹⁵ SPEYERS: Am. soc. 18, 150 (1896).

Nachweis. Biuretreaktion¹. *M.* 573f. Man erhitzt die Probe langsam auf 180°, löst in verdünnter Natronlauge und setzt einen Tropfen Kupfersulfatlösung zu. Es tritt Rotviolettfröbung auf.

Furol-Aceton-Reaktion². 5 Tropfen reines Furol, 2 ccm Aceton, 2 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure (1,10) werden gemischt und einige Tropfen der Mischung mit einer Spur Harnstoff versetzt. Nach einer Stundepurpurrote bis violette Fröbung.

Absorptionsspektrum: UDRANSKY: *Z. physiol.* **12**, 363 (1888).

Allantoïn zeigt eine ähnliche Reaktion.

Reaktion von FENTON³. Darstellung des Reagens C₁₁H₈O₄⁴. Man läßt Schwefeldioxyd auf Chlor- oder Acetoxymethylfurol einwirken. Gelbe Nadelchen (aus Wasser), *F.* 117°.

Mischt man eine kleine Menge der Verbindung mit Harnstoff und versetzt die Mischung mit einer Spur Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid oder trockenem Salzsäuregas, gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, so tritt eine sehr schöne, blaue Fröbung auf. Man kann auf diese Weise bei sorgfältigem Arbeiten noch 0,01 mg Harnstoff entdecken.

Die Reaktion ist charakteristisch für Harnstoff und monosubstituierte Carbamide NH₂ · CO · NHR, in welchen R eine Alkylgruppe oder eine Gruppe von ähnlichem Charakter darstellt. Acidylsubstituierte Carbamide geben die Reaktion nicht; die mit Urethan entstehende Farbe ist im durchfallenden Licht rot.

Reaktion von LÜDY⁵. Die alkoholische Lösung mit etwas überschüssigem o-Nitrobenzaldehyd eindampfen, Rückstand mit warmem Alkohol waschen: o-Nitrobenzylidendiharnstoff, *F.* 200°. Mit Phenylhydrazinchlorhydrat und 10 Tropfen 10proz. Schwefelsäure erhitzen: Rotfröbung (Bildung von o-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon).

Pikrat⁶. Feine, gelbe Nadeln, *F.* 142° (u. Zers.). In alkoholischer Lösung. Wird durch Wasser zerlegt.

Dixanthylharnstoff⁷. 2 T. der wässerigen Harnstofflösung werden mit 7 T. Eisessig und 1 T. 10proz. alkoholischer Xanthydrolösung versetzt. Nach einer Stunde ist die Kondensation beendet (bei 3—5 cg Harnstoff). Der Dixanthylharnstoff ist beständig gegen siedende Lauge, schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln und läßt sich aus siedendem Pyridin umkrystallisieren. *F.* 258 bis 259°. Bei sehr verdünnten Lösungen (bis 1 : 1000000) dauert die Kondensation mehrere Stunden. Siehe auch unter Mikrobestimmung.

Flavianat⁸ (*M.* 539). Man fällt mit überschüssiger Flaviansäure. *F.* 298 bis 299° (u. Zers.). Es lösen sich in Wasser 2,132%, in n₅₀-Schwefelsäure 2%, in n₅₀-Flaviansäure 1,84%.

Bestimmung durch Hydrolyse⁹. Man erhitzt mit einer gemessenen Menge n-Säure im Autoklaven 1/2 Stunde bei 2, 4 Stunden bei 4 Atm. und titriert dann mit Methylrot und Lauge zurück.

Bromometrische Bestimmung¹⁰. 30—40 mg Harnstoff in 50 ccm Wasser versetzt man mit 10 ccm n-Kaliumbicarbonat oder Kaliumborat und 10 ccm ca. n/2-

¹ HOFMANN: *B.* **4**, 263 (1871). — WIEDEMANN: *A.* **68**, 325 (1848). — SCHIFF: *A.* **299**, 253 (1898). — BLOXAM: *Ch. News* **47**, 287 (1883). — WERNER: *Soc.* **103**, 2275 (1913).

² SCHIFF: *B.* **10**, 774 (1877) — *G.* **7**, 349 (1877). — GASSINI: *Arch. farm. sp.* **26**, 238 (1919).

³ FENTON: *Proc.* **18**, 243 (1902) — *Soc.* **83**, 189 (1903) — *C.* **1903 I**, 421.

⁴ FENTON, GOSTLING: *Soc.* **79**, 807 (1901).

⁵ LÜDY: *M.* **10**, 311 (1889). ⁶ SMOLKA: *M.* **6**, 918 (1885).

⁷ FOSSE: *C. r.* **157**, 948 (1912) — *A. ch.* (9) **6**, 66 (1916). — KNY-JONES, WARD: *Analyst* **54**, 574 (1929).

⁸ KOSSEL, GROSS: *Z. physiol.* **135**, 168 (1924).

⁹ BENEDICT, GEPHART: *Am. soc.* **30**, 1760 (1908). — TAYLOR: *Am. soc.* **50**, 3261 (1928).

¹⁰ MÄDER: *Diss. Königsberg* 1912, 117. — MESTREZAT: *Bull. soc. chim. biol.* **9**, 102 (1927).

— VAN DER MEULEN: *Ch. Week.* **27**, 550 (1930). — WÖLFEL: *Z. anal.* **90**, 170 (1932).

Bromlösung (40 g Brom und 100 g Bromkalium im Liter), dann nach $\frac{1}{2}$ Stunde mit 10 ccm Jodkaliumlösung und 15 ccm n-Salzsäure. Nach einer weiteren Viertelstunde wird mit Thiosulfat zurücktitriert. 1 ccm Unterschied gegen Leer-
versuch = 1 mg Harnstoff.

Gasvolumetrische Bestimmung mit alkalischer Hypobromitlösung: FRERICHS, MANNHEIM: Arch. **256**, 112 (1918). — TILLMANS, KRÜGER: Z. ang. **35**, 686 (1922).

Mikrochemischer Nachweis^{1, 2}. Tetragonale Säulen, die in der Längsrichtung Additionsfarben zeigen. Brechungsindices 1,61, 1,485.

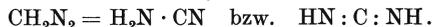
Nitrat. Monokline, sechsseitige oder rautenförmige Platten, oft dachziegelartig übereinander gelagert. Spitzer Winkel 82° .

Dixanthylharnstoff. Rechtwinklige, konzentrisch gruppierte Nadeln. Empfindlichkeit etwa 0,4 γ Harnstoff.

Mikrobestimmung. Bromometrisch: POHONECKA, LELESZ: Bull. soc. chim. biol. **6**, 773 (1924). — Xanthhydrolmethode: VERDA, REGAZZONI: Schweiz. Ap.-Ztg. **63**, 4 (1925). — BOIVIN: Bull. soc. chim. biol. **10**, 684 (1928). — BEATTIE: Bioch. J. **22**, 711 (1928). — CORDEBART: Bull. soc. chim. biol. **10**, 461 (1928). — ALLEN, LUCK: J. biol. chem. **82**, 693 (1929). — CUNY, ROBERT: J. pharm. (8) **11**, 337 (1930).

CH ₄ ON ₂	M. G. 60
C	20,0%
H	6,7%
N	46,6%

193. Cyanamid.



Nadeln, *F.* 45° ³, *Kp.*₁₉ 140° ⁴. Mit Wasserdampf flüchtig⁵. Zerfließlich⁶. Leicht löslich in Äther (Unterschied von Dicyandiamid)⁷. Polymerisiert sich bei 150° und beim Eindampfen der wässrigen Lösung, namentlich bei Gegenwart schwacher Basen, zu Dicyandiamid⁸.

Nachweis. *Silbersalz*^{9, 9}. Hochgelb, amorph, leicht löslich in verd. Salpetersäure, fast unlöslich in verd. Ammoniak. (Anwendung zur Trennung von Dicyandiamid.)

*Bestimmung*¹⁰. Mit titrierter, schwach ammoniakalischer Silbernitratlösung fällen, im Filtrat nach gutem Auswaschen mit ammoniakhaltigem, dann reinem Wasser das unverbrauchte Silber bestimmen. Einfacher ist es^{9, 11}, mit Silberacetat zu fällen und im Niederschlag eine Kjeldahlbestimmung zu machen.

CH ₂ N ₂	M. G. 42
C	28,5%
H	4,8%
N	66,7%

¹ FOSSE: C. r. **157**, 948 (1912) — A. ch. (9) **6**, 66 (1916). — KNY-JONES, WARD: Analyst **54**, 574 (1929).

² EMICH: Mikrochemie 1926, 223.

³ MAZÉ, VILA, LEMOIGNE: C. r. **169**, 804 (1919).

⁴ COLSON: Soc. **111**, 555 (1917). ⁵ PELLIZZARI: G. **21**, 332 (1891).

⁶ DRECHSEL: J. pr. (2) **11**, 301 (1875).

⁷ FREUND, SCHANDER: B. **29**, 2503 (1895).

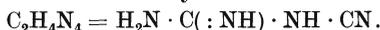
⁸ ULPANI: G. **38 II**, 381 (1908).

⁹ CARO: Z. ang. **23**, 2405 (1910); **27**, 327 (1914).

¹⁰ PEROTTI: G. **35 II**, 228 (1905). — KAPPEN: Landw. Vers. **70**, 445 (1909).

¹¹ STUTZER, SÖLL: Z. ang. **23**, 1873 (1910). — GRUBE: Z. ang. **27**, 326 (1914). — MORRELL, BURGER: Soc. **105**, 579 (1914).

194. Dicyandiamid.



Monoklin-prismatische Blättchen oder Tafeln¹, *F.* 209° (korr.)² aus Wasser³. Unlöslich in Äther⁴.

Nachweis. Mit *Diacetyl*⁵ in alkalischer Lösung Rosafärbung, in konz. Lösung violetter, grün fluoreszierender Farbstoff.

*Kupferguanylharnstoff*⁶. Rosenrote Krystalle. Noch 1/10% Dicyandiamid durch die Biuretfärbung nachweisbar (bei Abwesenheit von Biguanid, Biuret, Guanylharnstoff usw.).

*Silbersalz*⁴ $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{AgNO}_3$. Glänzende Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Salpetersäure. Mit wenig Wasser fällt die Verbindung $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{N}_4$, die in überschüssigem Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist^{4,7}. Dient zum Nachweis des Dicyandiamids in Kalkstickstoff⁸.

Trennung von *Kalkstickstoff*⁹ durch Extraktion mit 95proz. Alkohol bei Zimmertemperatur. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Harnstoff unbrauchbar¹⁰. In solchen Fällen dampft man¹¹ 2 mal mit n-Salpetersäure auf dem Wasserbade ein und bestimmt das entstandene Dicyandiamidin (S. 151).

Bestimmung von *Cyanamid*, *Dicyandiamid* und *Harnstoff nebeneinander*¹².

1. Ein Teil der Lösung (Gehalt etwa 0,2 g Stickstoff) auf 200 ccm aufgefüllt, mit 20 ccm 10proz. Silbernitrat und 30 ccm 10proz. Kalilauge gefällt. Silbersalze in möglichst wenig Salpetersäure gelöst. Auf 200 ccm aufgefüllt. 100 ccm mit 2 ccm 10proz. Silbernitrat und 15 ccm 10proz. Kalilauge gefällt. Niederschlag (enthaltend das gesamte Cyanamid und Dicyanamid) wird nach KJELDAHL analysiert (N₁).

2. In einer anderen Probe wird, wie oben angegeben, der Cyanamidstickstoff bestimmt (N₂).

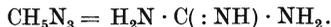
3. Der Gesamtstickstoff (N₃) wird bestimmt.

N₃—N₁ = Harnstoffstickstoff, N₁—N₂ = Dicyandiamidstickstoff.

Ist nur sehr wenig Cyanamid neben viel Dicyandiamid vorhanden, so wird die Fällung mit Ammoniak wiederholt, ebenso die Fällung mit Kalilauge, wenn sehr viel Harnstoff neben sehr wenig der anderen Stoffe vorliegt.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$	M. G. 84
C	28,5%
H	4,8%
N	66,7%

195. Guanidin.



Krystalline, sehr zerfließliche, stark kaustische Masse. Zieht aus der Luft Kohlensäure an. Leicht löslich in Alkohol¹³.

¹ HEYDRICH: Z. Kr. **48**, 277 (1911). ² DOX: Am. soc. **39**, 1012 (1917).

³ SÖLL, STUTZER: B. **42**, 4534 (1909).

⁴ HAAG: A. **122**, 23 (1862). — DRECHSEL: J. pr. (2) **11**, 209 (1875). — POHL: J. pr. (2) **77**, 534 (1908.) — HALE, VIBRANO: Am. soc. **40**, 1057 (1918).

⁵ HARDEN, NORRIS: J. physiol. **42**, 332 (1911).

⁶ BAMBERGER, SEEBERGER: B. **26**, 1584 (1893).

⁷ CARO: Z. ang. **23**, 2406 (1910).

⁸ KAPPEN: Z. anal. **50**, 126 (1911). — ULPANI: G. **38 II**, 395 (1908).

⁹ STUTZER: Z. ang. **29**, 417 (1916). — HAGER, KERN: Z. ang. **30**, 53 (1917).

¹⁰ KAPPEN: Z. ang. **31**, 31 (1918).

¹¹ DAFERT, MIKLAUZ: Landw. Vers. **22**, 1 (1919). — GARBY: Ind. eng. ch. **17**, 266 (1925).

¹² HENC, HAAREN: Z. ang. **31**, 130 (1918). ¹³ STRECKER: A. **118**, 159 (1861).

Nachweis. NESSLERS *Reagens*¹ gibt mit allen Guanidinsalzen einen farblosen oder schwach gelblichen, anfangs flockigen, voluminösen, später dichten Niederschlag, noch ziemlich stark mit 0,05proz. Guanidincitratlösung, mit 0,01proz. Lösung noch Trübung.

Anwendung zur nephelometrischen Bestimmung kleinster Guanidinnengen: RITTMANN: *Bioch.* **172**, 36 (1926).

Als *Biguanid*². Je 1g trockenes Guanidinchlorhydrat wird 3—4 Minuten im Ölbad auf 180—185° erhitzt, in Wasser gelöst, filtriert und mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung versetzt. Aus der weinroten Flüssigkeit scheiden sich rasch glänzende, feine, rosarote Nadeln (schwefelsaures Biguanidkupfer) ab. Durch Natronlauge entsteht freies Kupferbiguanid, atlasglänzende, amaranthrote Blättchen.

Als *Dicyandiamidin*^{3, 4}. 2—2 $\frac{1}{2}$ T. Harnstoff werden mit 1 T. Guanidincarbonat auf 150—160° erhitzt, bis Lösung eingetreten ist und die Ammoniakentwicklung nachläßt. Man löst in Wasser, fügt Natronlauge und einige Tropfen Kupfersulfatlösung zu. Biuretreaktion, dann Abscheidung rosenroter, unter dem Mikroskop als untereinander verwachsene Nadeln erkennbare Krystalle der Kupferverbindung.

Golddoppelsalz^{4, 5}. Aus mäßig konzentrierter Guanidinchlorhydratlösung tiefgelbe, oft zentimeterlange Nadeln. Siehe unter Mikroskopischer Nachweis.

*Pikrat*⁶. Guanidinsalzlösungen bis 1 : 5000 geben sofort Fällung mikroskopischer, gelber Blättchen. *F.* 311—315°. Explodiert bei raschem Erhitzen⁷.

*Pikrolonat*⁸. Mit wässriger Pikrolonsäure auch aus sehr verdünnten Lösungen. Aus heißem Wasser Drusen aus sehr feinen, mikroskopisch kleinen Nadelchen, *F.* 272—274° (u. Zers.). In Alkohol leicht löslich (Unterschied von Arginin- und Histidinsalz).

Flavianat^{9, 10}. *M.* 539. Prismen, *F.* 274° (u. Zers.) aus Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol. Es lösen sich in Wasser 0,25%, in $\frac{n}{50}$ -Schwefelsäure 0,2%, in $\frac{n}{50}$ -Flaviansäure 0,08%. 100 g Methylalkohol lösen 0,56 g, 96proz. Alkohol 0,26 g.

*Rufianat*¹¹. *M.* 539. Kleine, rotbraune, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die bei 350° noch nicht schmelzen. 100 g Wasser lösen 0,063 g.

*Benzolsulfoguanidin*¹². Nadeln, *F.* 212°. Löslich in 5000 T. Wasser (Unterschied von Arginin, das keine schwer lösliche Verbindung gibt).

Bestimmung als Pikrat: EMICH: *M.* **12**, 23 (1887). — VOZÁRIK: *Z. ang.* **15**, 670 (1902). — EWAN, YOUNG: *Soc. Ind.* **40**, 109 (1921). — WERNER, BELL: *Soc.* **117**, 1133 (1921). — DODD: *Soc. Ind.* **41**, 145 (1922).

Mikrochemischer Nachweis¹³. *Goldchlorid*. Prachtvolle, lange, gelbe Nadeln mit gerader Auslöschung und schwachem Dichroismus. Auf Bromnatriumzusatz Bildung größerer Spieße. Gerade Auslöschung, Dichroismus orange-rotbraun. Jodaurat schwarze, schwer lösliche Stäbchen.

¹ SCHULZE: *B.* **25**, 661 (1892).

² BAMBERGER, DIECKMANN: *B.* **25**, 543 (1892).

³ BAUMANN: *B.* **7**, 446, 1766 (1874).

⁴ BAMBERGER: *B.* **20**, 71 (1887).

⁵ HOFMANN: *B.* **1**, 146 (1868).

⁶ EMICH: *M.* **12**, 23 (1887). — VOZÁRIK: *Z. ang.* **15**, 670 (1902). — SISLEY: *Bull.* (4) **3**, 925 (1908). — SHARPE: *Bioch. J.* **19**, 168 (1925).

⁷ LIDHOLM: *B.* **46**, 160 (1913). — KRALL: *Soc.* **103**, 1385 (1913). — KUTSCHER, OTORI: *Z. physiol.* **43**, 98 (1904).

⁸ SCHENCK: *Z. physiol.* **44**, 427 (1905).

⁹ KOSSEL, GROSS: *Z. physiol.* **135**, 168 (1924).

¹⁰ ZIMMERMANN: *Z. physiol.* **188**, 185 (1930).

¹¹ MÜLLER: *Z. biol.* **92**, 513 (1932).

¹² ACKERMANN: *Z. physiol.* **47**, 366 (1906).

¹³ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 226.

Pikrat aus Wasser. Schöne flachgestreifte Rhomben, deren Aggregate an Winkelhaken erinnern¹. Spitzer Winkel 45°.

CH ₅ N ₃	M. G. 59
C	20,3%
H	8,5%
N	71,2%

196. Dicyandiamidin, Guanylharnstoff.



Prismen mit 1 Mol Krystallalkohol, der im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht². *F.* 105° (aus Alkohol)². Zieht begierig Kohlensäure an³.

Nachweis. *Kupfersalz* mit 2 H₂O^{3, 4, 5}. Rosenrote Nadelchen, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Nickelsalz mit 2 H₂O⁵. Gelber, grobkrySTALLINER Niederschlag.

*Pikrat*⁶. *F.* 265°.

Bestimmung als *Nickelsalz*⁷. Reagens⁵: 10 g Nickelnitrat, 5 g Ammoniumnitrat in 50 ccm Wasser und 15 ccm konz. Ammoniak lösen, 20 ccm 10proz. Natronlauge zusetzen. Man fällt, nachdem man der Probelösung die 10fache Menge Mannit zugesetzt hat, und filtriert nach 4 Stunden. Filtrat muß schwach grünlichblau sein.

C ₂ H ₆ ON ₄	M. G. 102
C	23,5%
H	5,9%
N	54,9%

197. Semicarbazid.



Sechseckige Prismen, *F.* 96° (aus abs. Alkohol)⁸. Nur ganz trocken haltbar⁹. Bei der Zersetzung, auch durch Wärme, entstehen Hydrazin und Hydrazindicarbonsäurediamid. Reduziert FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte⁸.

Nachweis. *Chlorhydrat*^{10, 11}. Prismen, *F.* 175° (u. Zers.) aus verd. Alkohol.

Sulfat^{10, 12}. Prismen, *F.* 145° (u. Zers.) aus wenig Wasser.

*Trichloracetat*¹³. *F.* 154° (u. Zers.).

*Pikrat*¹⁰. Gelbe Nadeln, *F.* 166° (u. Zers.) aus Wasser.

Bestimmung nach DATTA, CHOUDHURY¹⁴. Die Methode beruht auf der Entwicklung von $\frac{3}{4}$ des gesamten Stickstoffs durch Kaliumbromat (Jodat oder Perjodat).

Eine bekannte Menge von Semicarbazidchlorhydrat wird in einem gemessenen Volumen Wasser gelöst. 1—2 ccm der Lösung werden im Nitrometer (Nachspülen mit verd. Schwefelsäure) mit überschüssigem, gepulvertem Reagens ver-

¹ EMICH: Privatmitteilung.

² SÖLL, STUTZER: B. **42**, 4535 (1909).

³ BAUMANN: B. **7**, 1771 (1874).

⁴ JONA: G. **37 II**, 561 (1907).

⁵ GROSSMANN, SCHÜCK: B. **39**, 3357 (1906).

⁶ WERNER: Soc. **107**, 721 (1915).

⁷ DAFERT, MIKLAUZ: Landw. Vers. **22**, 1 (1919).

⁸ CURTIUS, HEIDENREICH: J. pr. (2) **52**, 465 (1895).

⁹ BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. (3) **33**, 163 (1905).

¹⁰ THIELE, STANGE: B. **27**, 32 (1894).

¹¹ THIELE, STANGE: A. **283**, 23 (1894).

¹² MASELLI: G. **35 I**, 271 (1905).

¹³ MICHAEL: Am. soc. **41**, 415 (1919).

¹⁴ DATTA, CHOUDHURY: Am. soc. **36**, 1014 (1914); **38**, 2737 (1916).

setzt. Es tritt sofort Stickstoffentwicklung ein. Wenn das Schäumen aufhört, schüttelt man noch eine Weile kräftig, wäscht das entstandene Kohlendioxyd mit Wasser und dann Lauge heraus und mißt den zurückgebliebenen Stickstoff.

Nach MASELLI¹. Chlorhydrat $\frac{1}{2}$ Stunde mit verdünnter Schwefelsäure kochen, das entstandene Hydrazin mit überschüssiger titrierter Kaliumjodatlösung oxydieren, Jod durch Kochen vertreiben, mit Thiosulfat zurücktitrieren.

CH ₅ ON ₃	M. G. 75
C	16,0%
H	6,6%
N	66,0%

198. Sulfoharnstoff, Thiocarbamid.



Dicke, glänzende, rhombisch bipyramidale Krystalle², *F.* 180°³ (aus Alkohol). Bei Anwesenheit von Ammoniumrhodanid lange, breite, perlmutterglänzende Nadeln⁴.

Nachweis. Mit Essigsäure und *Ferrocyankalium* grün⁵, dann blau (beständig). Mit Salzsäure statt Essigsäure ähnlich, nur verschwindet die Blaufärbung beim Stehen, kehrt aber auf erneuten Zusatz von Ferrocyankalium wieder.

Volumetrische Bestimmung⁶, auch bei Anwesenheit von Ammoniumrhodanid. 1 g wird in 50 ccm Wasser gelöst, davon 10 ccm mit 250 ccm Wasser verdünnt, 5 ccm Schwefelsäure 1,7 und 2 ccm Stärkelösung zugesetzt und mit $\frac{n}{10}$ - oder $\frac{n}{100}$ -Jodlösung titriert, bis nach der Lavendelfarbe das typische Blau erscheint. 1 Mol Thioharnstoff = 1 Atom Jod.

Bestimmung neben Rhodaniden: SALKOWSKI: B. 26, 2448 (1893).

Mikrochemischer Nachweis⁷. Dicke, rhombische Prismen mit charakteristischen, treppenförmigen Flächen.

Beim Umkrystallisieren aus wässriger Fuchsinlösung Nadeln, die Pleochroismus zeigen (rot-violett).

Palladiumjodür. Bernsteingelbe Stäbchen, Quadrate und Rauten.

CH ₄ N ₂ S	M. G. 76
C	15,8%
H	5,2%
N	36,8%
S	42,1%

199. Schwefelkohlenstoff.



Stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit, *F.* -112,15°⁸, *Kp.*₇₆₀ 46,25°⁹. Riecht in reinem Zustand nicht unangenehm. Äußerst leicht entzündlich¹⁰.

¹ MASELLI: G. 35 I, 271 (1905).

² MEZ: Z. Kr. 35, 257 (1902).

³ REYNOLDS: A. 150, 229 (1869).

⁴ CLAUS: A. 179, 114 (1875).

⁵ SATO: Bioch. 23, 45 (1910). Mit *Natriumcarbonat* und Ferrocyankalium allmählich rosenrote bis violette, vergängliche Färbung, dann Opalescenz. Auf wiederholten Zusatz von ein paar Tropfen Ferrocyankaliumlösung wieder blaurot, dann violett. Empfindlichkeitsgrenze 1:10000 bis 1:20000. Bei sehr verdünnten Lösungen dauert es stundenlang bis zum Eintritt der Rosafärbung.

⁶ REYNOLDS, WERNER: Soc. 83, 1 (1903).

⁷ EMICH: Mikrochemie 1926, 225.

⁸ SIEMENS: A. phys. (4) 42, 885 (1913).

⁹ TYRER: Soc. 105, 2538 (1914).

¹⁰ WRUBLEWSKY, OLSZEWSKY: M. 4, 338 (1883).

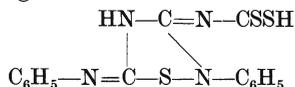
Nachweis. *Xanthogenatmethode*¹. Man erwärmt schwach mit überschüssiger 30proz. alkoholischer Kalilauge, versetzt mit 1 Tropfen 1proz. Kupfersulfat und macht mit Essigsäure (1 : 2) sauer. Gelber Niederschlag von *Kupferxanthogenat* bzw. Färbung. Blindversuch erleichtert die Wahrnehmung des Farbenumschlags von Blau nach Gelb. Erfassungsgrenze 11 γ , Grenzkonzentration 1 : 90000.

Zur siedenden Lösung von *Bleinitrat*¹ in 2n-Kalilauge wird 1 ccm der Probe-lösung gefügt. Schwarzer Niederschlag bzw. Dunkelfärbung. Erfassungsgrenze 60 γ , Grenzkonzentration 1 : 17000.

Anwendung von *Bleiseife*² bietet keine Vorteile.

Mit *Formaldehyd und Plumbit*³. 1 Tropfen der Probe wird mit 2—3 Tropfen Formalin und dann 1 Tropfen alkalischer Plumbitlösung verrührt. Niederschlag bzw. schwarzbraune Färbung. Erfassungsgrenze 2 γ /1 ccm, Grenzkonzentration 1 : 500000. Evtl. vorhandener Schwefelwasserstoff muß vorerst mit Bromwasser zerstört werden.

Mit *HECTORS Base*⁴. Das Reagens wird⁵ durch Oxydation von Phenylthioharnstoff mit Wasserstoffsperoxyd erhalten. Versetzt man einige Kristalle von Nickelacetat (evtl. mit etwas Wasser) mit der Schwefelkohlenstofflösung und *HECTORS Base*, so entsteht bei gelindem Erwärmen ein rotvioletter Niederschlag der Verbindung



oder mindestens Rosafärbung. Unter günstigen Umständen (Acetonlösung in verschlossenem Gefäß) lassen sich noch 0,5 γ in 5 ccm Probe, in allen Fällen aber noch 50 γ erkennen.

Mit *Triäthylphosphin*⁶. Ätherische Lösungen geben mit frisch bereiteter Triäthylphosphinlösung die unlösliche Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{CS}_2$. Erfassungsgrenze 250 γ , Grenzkonzentration 1 : 4000.

Mit *Acetylacetonhallium*⁷. Zu 1 ccm der Probe 1 Tropfen alkoholische Reagenslösung, dann 2—3 Tropfen Natronlauge. Beim Kochen brauner bis schwarzer Niederschlag bzw. Färbung, die beim Stehen stärker wird. Erfassungsgrenze 12 γ , Grenzkonzentration 1 : 80000.

Mit *Natriumazid und Jod*⁸. Zu 5 ccm der wässrigen Lösung 1—2 ccm Jod-Azid-Lösung ($n/2$ in bezug auf Azid, $n/10$ in bezug auf Jod) geben. Bei 0,00002 g Schwefelkohlenstoff im ccm ist sofort, bei 0,000004 g nach 10 Minuten deutliche Stickstoffentwicklung wahrnehmbar.

Als *Molybdänxanthogensäureverbindung*: MALOWAN: Z. anal. **84**, 406 (1931).

Bestimmung als *Xanthogensäure*. 1 Mol Jod = 2 Mol. Xanthogensäure. GASTINE: C. r. **98**, 1588 (1884). — RADCLIFFE: Soc. Ind. **28**, 229 (1906). — MATUSZEK: Ind. eng. ch. An. ed. **4**, 98 (1932).

¹ VOGEL: A. **86**, 370 (1853). — GRETE: A. **190**, 21 (1878). — GASTINE: a. a. O. — RAGG: Ch. Ztg. **32**, 630, 654, 677 (1908); **34**, 82 (1910). — SCHOOP: J. pharm. Belg. **12**, 1065 (1930). — FEIGL, WEISSELBERG: Z. anal. **83**, 93 (1931).

² SACCARDI: Giorn. ch. ind. appl. (8) **11**, 315 (1926). — CONZONERI: Ann. Chim. appl. **16**, 217 (1926).

³ WEISSELBERG: Diss. Wien 1930.

⁴ KLEIN: Diss. Wien 1927. — FEIGL, WEISSELBERG: Z. anal. **83**, 98 (1931).

⁵ HECTOR: Z. anal. **42**, 409 (1903). — DOST: B. **39**, 863 (1906).

⁶ HOFMANN: B. **13**, 1732 (1880). — DAVIES, PEARSE, JONES: Soc. **123**, 33, 1262 (1923). — FEIGL, WEISSELBERG: Z. anal. **83**, 94 (1931).

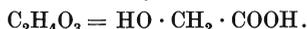
⁷ KUROVSKI: B. **43**, 1078 (1910) — Ch. Ztg. **34**, 233 (1910). — FEIGL, BÄCKER: M. **49**, 404 (1928).

⁸ FEIGL, CHARGOFF: Z. anal. **74**, 378 (1928).

Mikrochemischer Nachweis. Mit dem Mercurisulfatreagens von DENIGÈS rautenförmige Prismen oder Blättchen¹. Mit dem Reagens von LOSVAY² (S. 21) gelbbrauner Niederschlag. Mit 1proz. alkoholischem Diäthylamin und 0,05proz. alkoholischem Kupferacetat bis 1:100000 goldgelbe Färbung, in wässriger Lösung Niederschlag³. Siehe auch unter Nachweis.

CS ₂	M. G. 76
C	84,2%
S	15,8%

200. Glykolsäure.



Rhombische⁴ Nadeln (aus Wasser), Blätter (aus Äther)⁵, *F.* 80°⁶. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther⁷, läßt sich aber nur schwer mit Äther ausschütteln⁴.

Nachweis. Beim Erwärmen mit 2,7-Dioxynaphthalin in konz. Schwefelsäure violette bis violettrote Färbung⁸.

Beim Erhitzen von 5 mg mit 0,2 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure, bis kleine Gasblasen auftreten, wird Formaldehyd gebildet⁹.

p-Chlorphenacylester¹⁰. *F.* 94,4°.

p-Bromphenacylester¹⁰. *F.* 104,8°.

Phenylhydrazid¹¹. Durchsichtige, lichtbrechende, prismatische Nadeln, *F.* 115 bis 120° (aus Essigester-Ligroin). Gibt die BüLowsche Reaktion. *M.* 598.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Elektrometrische Bestimmung mit Cerisulfat: WILLARD, YOUNG: *Am. soc.* 52, 134 (1930).

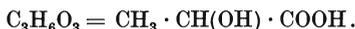
Mikrochemischer Nachweis. *Calciumsalz.* Hauptsächlich Haare und Nadeln.

Kupfersalz. Grünblaue Prismen ohne Dichroismus, spitzer Winkel 73°, starke Polarisation, optischer Charakter negativ, die Auslöschungsrichtung schließt mit der Prismenkante einen Winkel von 26° ein. Bleibt leicht übersättigt.

Silbersalz. Charakteristische, monokline Leisten.

C ₂ H ₄ O ₃	M. G. 76
C	31,6%
H	5,2%

201. Milchsäure.



Sehr hygroskopisch und zerfließlich, *F.* 18°, *Kp.*₁₄₋₁₅ 122°¹². Die l-Form bildet prismatische Blättchen, *F.* 26—27°, die r-Form harte, strahlig gruppierte Prismen, *F.* 25—26°¹³. Mit überhitztem Wasserdampf leicht flüchtig¹⁴. Mischbar

¹ DENIGÈS: *Bull.* (4) 17, 359 (1915).

² PIERCE: *Ind. eng. ch. An. ed.* 1, 227 (1928).

³ TISCHLER: *Ind. eng. ch. An. ed.* 4, 146 (1932).

⁴ HÖLZER: *B.* 16, 2955 (1883).

⁵ FAHLBERG: *J. pr.* (2) 7, 334 (1873).

⁶ POLSTORF, MEYER: *B.* 45, 1909 (1912).

⁷ DRECHSEL: *A.* 127, 152 (1863).

⁸ EEGRIWE: *Z. anal.* 89, 123 (1932).

⁹ HEINTZ: *A. phys.* 115, 461 (1862). — DENIGÈS: *Bull.* (4) 5, 647 (1909).

¹⁰ JUDEFIND, REID: *Am. soc.* 42, 1043 (1920).

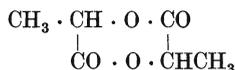
¹¹ MAYER: *Z. physiol.* 38, 140 (1903).

¹² KRAFFT, DYES: *B.* 28, 2590 (1895).

¹³ JUNGFLAISCH, GODCHOT: *C. r.* 142, 517 (1906).

¹⁴ HERZOG: *Mik. Unt. d. Seide* 1924, 116. — UTZ: *Ch. Ztg.* 29, 363 (1905).

mit Wasser und Alkohol, löslich in Äther¹. Geht schon beim Stehen über Schwefelsäure in Lactylmilchsäure und Lactid



über, *F.* 125° (aus Chloroform, Alkohol oder Amylalkohol)². (d-l-Lactid *F.* 95°^{3, 4}.)

Nachweis. *Kobaltsalz*⁵. Pfirsichblütenrote Büschel feiner Nadeln, auch dünne Prismen mit recht- und schiefwinkligen Endflächen.

Zinksalz^{6, 7}. Aus wässrigem Alkohol mit 3 H₂O. Löslich in 60 T. Wasser bei 15°. — Siehe S. 156.

Komplexes Ferrinatriumlactat: HOFMANN: B. 53, 2224 (1920). Zur Abscheidung der Milchsäure aus Gemischen geeignet.

*Chininsalz*⁸. *F.* 165,5°; d-Form *F.* 175,0°, l-Form *F.* 171,0°. Durch die Schwerlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff von den Salzen der Essig-, Propion- und Buttersäure trennbar.

*Guanidinsalz*⁸. *F.* 160°. Wie das vorstehende zu annähernd quantitativen Bestimmungen brauchbar.

*Benzylidenmilchsäurehydrazid*⁷. Feine, farblose Nadelchen, *F.* 158—159° (aus Alkohol).

*Phenacylester*⁹. *F.* 96° (aus verd. Alkohol).

*p-Phenylphenacylester*¹⁰. *F.* 146° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Bromphenacylester*¹¹. *F.* 112,8°.

*p-Jodphenacylester*¹¹. *F.* 139,8°.

Nachweis als *Acetaldehyd*¹². 0,2 ccm der Lösung (höchstens 20proz.) werden mit 2 ccm Schwefelsäure 2 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten der Acetaldehyd nachgewiesen. Die Methode versagt, wenn die Schwefelsäure Dunkelfärbung bewirkt. PITTARELLI¹³ versetzt die Probe mit Magnesiumoxyd und geeigneten Mengen Permanganat 1:1000, filtriert nach beendigter Reaktion und weist den Acetaldehyd nach S. 52 nach. HERZOG destilliert das Silbersalz mit Jod¹⁴.

Quantitative Bestimmung des Acetaldehyds: FÜRTH, CHARWASS, *Bioch.* 26, 199, 210 (1910). — ISHIHARA: *Bioch.* 50, 468 (1913). — DAPPER: *Bioch.* 51, 398 (1913). — BELLET: *Bull.* (4) 13, 565 (1913). — CLAUSEN: *J. biol. chem.* 52, 263 (1922).

Bestimmung als *Zinksalz*¹⁵. Man fällt zunächst als Bleisalz, zerlegt mit Schwefelwasserstoff, verjagt letzteren, versetzt siedend mit überschüssigem Zink-

¹ GAY LUSSAC, PELOUZE: A. 7, 43 (1833).

² WISLICENUS: A. 167, 319 (1873). — EDER, KUTTER: *Hel.* 9, 571 (1926). 124° (korr.).

³ KRAFFT, DYES: B. 28, 2590 (1895).

⁴ JUNGFLIECH, GODCHOT: C. r. 142, 517 (1906).

⁵ ENGELHARDT, MADDRELL: A. 63, 105 (1847). — BEHRENS: *Mik. An.* IV, 46 (1897).

⁶ BUCHNER, MEISENHEIMER: A. 349, 132 (1906).

⁷ FRANZEN, STERN: *Z. physiol.* 115, 270 (1921).

⁸ PHELPS, PALMER: *Am. soc.* 39, 140 (1917).

⁹ RATHER, REID: *Am. soc.* 41, 83 (1919).

¹⁰ DRAKE, BRONITSKY: *Am. soc.* 52, 3715 (1930).

¹¹ JUDEFIND, REID: *Am. soc.* 42, 1055 (1920).

¹² DENIGÈS: *Bull.* (4) 5, 647 (1909). — HARTWIG, SAAR: *Ch. Ztg.* 45, 322 (1921). — FRANZEN, STERN: *Z. physiol.* 115, 270 (1921). — MENDEL: *Bioch.* 202, 390 (1928). — TIKKANEN: C. 1932 II, 2213.

¹³ PITTARELLI: *Fol. med.* 6, 827 (1920).

¹⁴ HERZOG: A. 351, 263 (1907).

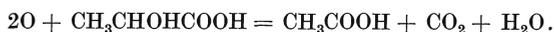
¹⁵ BUCHNER, MEISENHEIMER: B. 37, 425 (1904); 41, 1415 (1908). — SUZUKI, HART: *Am. soc.* 31, 1366 (1909). — BIERICH, ROSENBOHM: *Z. physiol.* 214, 272 (1933).

carbonat, dampft auf dem Wasserbad stark ein, setzt sehr vorsichtig (damit das Lactat nicht amorph ausfällt und nichts mitgerissen wird) mit Alkohol und wäscht den Niederschlag mit schwach verdünntem Alkohol.

Durch *Titration*¹. Etwa 5 g Milchsäure werden gewogen und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. 40 ccm der Lösung werden mit Phenolphthalein, Bromthymolblau oder Thymolblau² und n-Lauge neutralisiert. Hierbei sollen für je 2 g Milchsäure annähernd 16 ccm Lauge verbraucht werden (entsprechend etwa 72% freier Säure). Man versetzt mit weiteren 5 ccm Lauge, erwärmt 5 Minuten auf dem Wasserbade, titriert mit n-Salzsäure zurück, fügt 2 ccm Säure zu, erhitzt 2 Minuten auf dem Wasserbade und titriert zurück. 1 ccm n-Lauge = 0,09005 g Milchsäure.

Zur Bestimmung der Lactidmilchsäure titriert man in alkoholischer Lösung, wobei direkt die freie Säure und die Hälfte der Lactidsäure bestimmt wird².

Nach PAESSLER³. Zunächst dampft man wiederholt ein (Entfernung oxydierbarer flüchtiger Stoffe) und erhitzt dann mit geringem Überschuß von Alkali zur Aufspaltung der Anhydride. Etwa 0,4 g der Probe werden mit wenig Wasser, 10 ccm Schwefelsäure (1 : 10) und 25 ccm $\frac{n}{2}$ -Kaliumbichromat (24,5565 g im Liter) am Steigrohr im schwachen Sieden erhalten, dann nach Zusatz von 10 ccm 10proz. Jodkalium und etwas Stärkelösung mit $\frac{n}{10}$ -Thio-sulfat zurücktitriert.



Nur anwendbar, wenn keine anderen reduzierenden Substanzen anwesend sind. 1 ccm $\frac{n}{2}$ -Kaliumbichromat = 0,01126 g Milchsäure.

Oxydation mit Permanganat: ULZER, SEIDEL: M. 18, 139 (1897). — SHERMAN, SCHLESINGER: Am. soc. 34, 1104 (1912). — SMIT: Diss. Amsterdam 1913. — DENIS: Am. 38, 576 (1916). — SHAFFER, KENDALL: J. biol. chem. 73, 331 (1927); 82, 23 (1929). — WEST: J. biol. chem. 92, 483 (1931). — TASMAN: Ch. Week. 29, 40, 694 (1932). — BIERICH, ROSENBOHM: Z. physiol. 214, 272 (1933). — Siehe auch S. 157.

Bestimmung als Guanidin- oder Chininlactat: PHELPS, PALMER: Am. soc. 39, 136 (1917).

Bestimmung neben Bernsteinsäure: TASMAN: Ch. Week. 29, 40, 694 (1932); β -Oxybuttersäure: MONDSCHEN: Bioch. 42, 90 (1912); neben Citronensäure: PINNOW: Z. Nahr. 37, 60 (1919); neben Brenztraubensäure: CZAPSKI: Bioch. 71, 167 (1915); neben anderen organischen Säuren: SZEFERÉNYI: Z. anal. 56, 505 (1917).

Mikrochemischer Nachweis. Man destilliert etwa 5 mg mit Schwefelsäure 1 : 2 und prüft eine Hälfte des Destillats auf Aldehyd, die andere auf Ameisensäure⁴.

Zinksalz⁵ aus Ammoniumlactat mit Zinknitrat. (Kein Überschuß! Ausprobieren.) Gleichmäßige, radiäre Aggregate aus Prismen, deren Enden gerade oder schief abgeschnitten sind. Einzelprismen selten. Gerade Auslöschung. Sehr starke Lichtbrechung (Krystalle in Alkohol liegend). Größe bei 1 : 100 bis 500 μ , bei 1 : 2000 bis zu 200 μ . Eindeutiger Nachweis bis 11—13 γ . Freie Säure mit Zinkoxyd (auch Überschuß). Erfassungsgrenze 13—20 γ .

Thoriumsalz⁵. Einheitliche, kreisrunde, flache Rosetten. Im polarisierten Licht mit prachtvollem, geradem Auslöschungskreuz. Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Erfassungsgrenze 1 : 400.

¹ MOUIN, SUNDER: Rev. mat. col. 1910, 279, 312. — BESSON: Ch. Ztg. 35, 26 (1911). — KLAPPROTH: Ch. Ztg. 35, 1026 (1911). — D.A.B. VI, 23 (1926). — FRERICHS, MEYER: Ap. Ztg. 45, 1080 (1930). — TASMAN: Ch. Week. 29, 40, 694 (1932).

² EDER, KUTTER: Hel. 9, 557 (1926).

³ PAESSLER: Z. anal. 47, 321 (1908).

⁴ BEHRENS, KLEY: Org. An. 336 (1922).

⁵ KLEIN, WENZL: Mik. 11, 73 (1932).

Mikrobestimmung durch *Chromsäureoxydation*, nur in reinen Lösungen anwendbar. HANSEN: Bioch. 167, 58 (1926).

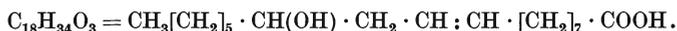
Mit *Permanganat*¹. Man bringt in den Rundkolben (Abb. 8) die Probe, einige Tonstückchen, 10 ccm 10n-Schwefelsäure, die 10% Mangansulfat enthält, und füllt mit Wasser auf 70—80 ccm auf. Man erhitzt mit freier, kleiner Bunsenflamme und saugt einen schwachen Luftstrom durch den Apparat, während man 5 Minuten kocht. Man wechselt das Vorlegegefäß gegen ein ebenfalls mit 5 ccm 1proz. Natriumbisulfit beschicktes. Hierauf läßt man ⁿ/₁₀₀-Permanganat so langsam zutropfen, daß jeder Tropfen sofort entfärbt wird (etwa in 3 Sekunden 1 Tropfen). Wenn (nach etwa 5—7 Minuten) die Entfärbung nur mehr ganz langsam erfolgt, drosselt man den Hahn des Tropftrichters noch mehr. Der Endpunkt ist erreicht, wenn sich die siedende Lösung braun färbt. Man läßt noch weiter 5 Minuten sieden bei gleichzeitigem Luftdurchsaugen. Man nimmt die Vorlage ab, spült mit wenig Wasser ab, gibt so viel ⁿ/₁₀-Jodlösung zu, bis eben Gelbfärbung eintritt, und titriert mit Stärke und ⁿ/₁₀₀-Thiosulfat zurück. Mit festem reinem Natriumbicarbonat (etwa 3—4 Messerspitzen) wird die Flüssigkeit gesättigt und die Aldehydbisulfitverbindung zerlegt. Man setzt überschüssiges ⁿ/₁₀₀-Jod zu und titriert auf farblos.

Zur Darstellung der Stärkelösung suspendiert man 0,25 g lösliche Stärke in etwa 2 ccm Wasser, gießt in 25 ccm siedendes Wasser und läßt sofort erkalten. Der mit dem Kühler fest verschmolzene Gasverteiler besteht im wesentlichen aus einer Glasfrittenplatte (G 2 von Schott u. Gen., Jena) und reicht fast bis zum Boden des Absorptionsgefäßes. Das Vorlegegefäß ist oben bauchig erweitert. An den Schliffansatz des Vorlegegefäßes wird die Vakuumpumpe angeschlossen.

Siehe auch LEHNARTZ: Mik. 7, 158 (1929).

$C_3H_6O_3$	M. G. 90
C	40,0%
H	6,7%

202. Ricinolsäure.



Harte Krystallmasse, *F.* 5°², *Kp.*₁₀ 226—228°³. Geht schon bei Zimmertemperatur allmählich in ester- und lactonartige Produkte über, aus denen sie mittels alkoholischer Lauge wiedergewonnen werden kann⁴. Mischbar mit Alkohol und Äther.

Nachweis. *Calciumsalz*⁵. Schuppen, *F.* 80° (aus Alkohol).

*Bleisalz*⁵. Krystalle, *F.* 100°. Löslich in Äther.

*Magnesiumsalz*⁵. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol.

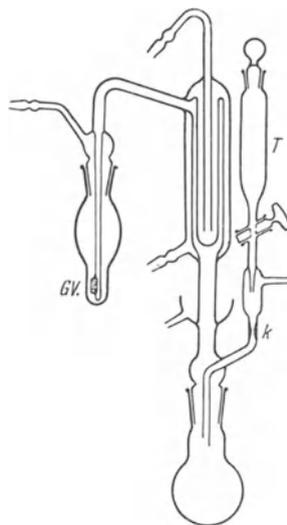


Abb. 8. Mikrochemische Bestimmung der Milchsäure.

¹ LIEB, ZACHERL: Z. physiol. 211, 211 (1932). — Der Apparat ist von P. Haack, Wien IX, Zanelligasse 4, zu beziehen.

² JUILLARD: Bull. (3) 13, 246 (1895). — NOORDUYN: Rec. 38, 323 (1919).

³ MÜHLE: B. 46, 2095 (1913).

⁴ H. MEYER: Arch. 235, 186 (1897).

⁵ SAALMÜLLER: A. 64, 114 (1847).

Amid¹. Warzen, *F.* 66° (aus Alkohol).

Überführung in Ricinelaidinsäure². Durch kurzes Erwärmen mit 50proz. Salpetersäure und verdünntem Kaliumnitrit auf dem Wasserbade und Abkühlen mit Eis. Nadeln, *F.* 53° (aus Alkohol)^{3, 4}, *Kp.*₁₀ 240—242°³. Amid⁵.

Bestimmung durch Titration gelingt glatt mit alkoholischer Lauge und Phenolphthalein⁶.

Als Bleisalz: BOSSHARD, COMTE: Hel. 1, 256 (1918). — Siehe S. 7.

C ₁₈ H ₃₄ O ₃	M. G. 298
C	72,5%
H	11,4%

203. Äpfelsäure.



Zerfließliche Nadeln⁷. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther⁸. *F.* 100°^{9, 10}. d, l-Form *F.* 133°. Nicht zerfließlich¹¹.

Nachweis. Beim Erwärmen (von 0,02—0,05 g) auf ca. 200° sublimiert *Fumarsäure*¹². Äpfelsäure geht quantitativ in Fumarsäure über, wenn man sie bei Gegenwart von Natronlauge eindampft und weiter 3—4 Stunden auf 130—140° erhitzt. 1 g Äpfelsäure = 3,84 g Mercurofumarat¹³.

β-Naphthol in konz. Schwefelsäure erzeugt grüngelbe, auf Wasserzusatz hellorange Färbung und bläuliche Fluorescenz. Glykolsäure verdeckt die Reaktion^{14, 15}.

Reaktion von DENIGÈS¹⁶. Man versetzt mit Mercuriacetat und etwas Essigsäure, filtriert und setzt tropfenweise 2proz. Permanganat zur siedend heißen Lösung. Weißer Niederschlag von oxalelessigsaurem Quecksilber. Die Reaktion wird auch von Citronensäure gegeben.

*p-Nitrobenzylester*¹⁷. Saurer Ester, *F.* 87,2° (aus 63proz. Alkohol). Neutral-ester *F.* 124,5° (aus 63proz. Alkohol).

*Phenacylester*¹⁸. *F.* 106° (aus Alkohol).

*p-Bromphenacylester*¹⁹. *F.* 179° (aus Aceton).

*Dihydrazid*²⁰. Kleine Warzen, *F.* 177—178°. Benzylidenverbindung *F.* 164°.

*Chininsalz*²¹. Nadeln, *F.* 182° (aus Essigester).

Zur Trennung von Bernsteinsäure: FRANZEN, HELWERT: Z. physiol. 124, 66 (1923).

*Bisphenylhydrazid*²². Blättchen, *F.* 220—223° (aus verd. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise^{21, 23}.

- ¹ BOUIS: A. ch. (3) 44, 97 (1875). ² MANGOLD: M. 15, 308 (1894).
³ MÜHLE: B. 46, 2095 (1913). ⁴ WALDEN: B. 27, 3472 (1894).
⁵ ROWNEY: J. 1885, 533. ⁶ H. MEYER: Arch. 235, 186 (1897).
⁷ VAUQUELIN: A. ch. (2) 6, 343 (1808); 8, 158 (1808).
⁸ DONOVAN: A. ch. (2) 1, 286 (1805). — ALBAHARY: C. r. 144, 1232 (1907).
⁹ PASTEUR: A. 82, 331 (1852). — SCHROEDER: B. 12, 1611 (1879). — WALDEN: B. 29, 1699 (1895).
¹⁰ DUNSTAN, THOLE: Soc. 93, 1819 (1908).
¹¹ WALDEN: B. 27, 3472 (1894). — PASTEUR: A. 82, 331 (1852).
¹² BARFOED: Z. anal. 7, 404 (1868). — SANCHEZ: Ass. quim. Argent. 14, 356 (1926).
¹³ HAHN, HAARMANN: Z. Biol. 89, 159 (1929). ¹⁴ PINERUA: Ch. News 75, 61 (1897).
¹⁵ ESPERS: Ann. fals. 21, 201 (1928). — EGGRIWE: Z. anal. 89, 122 (1932).
¹⁶ DENIGÈS: C. r. 130, 34 (1900). ¹⁷ LYMAN, REID: Am. soc. 39, 710 (1917).
¹⁸ RATHER, REID: Am. soc. 41, 83 (1919).
¹⁹ KELLY, KLEFF: Am. soc. 54, 4444 (1932). ²⁰ CURTIUS: J. pr. (2) 95, 211 (1917).
²¹ NEF: A. 376, 38 (1910). — PHELPS, PALMER: Am. soc. 39, 140 (1917).
²² E. FISCHER: PASSMORE: B. 22, 2734 (1889).
²³ VAN DER HEIDE, SCHWENK: Z. anal. 51, 628 (1912). — WILLARD, YOUNG: Am. soc. 52, 138 (1930).

Neben Milchsäure und Bernsteinsäure: LABORDE: C. r. **165**, 793 (1917). — Neben Citronensäure: BROEKSMIT: Ch. Week. **52**, 1637 (1915). — MUTTELET: Ann. fals. **15**, 196 (1922). — ESPESO: Ann. fals. **21**, 201 (1928).

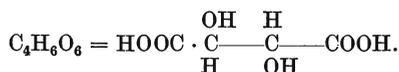
Mikrochemischer Nachweis¹. Ein Mikrotropfen der Lösung von 50 mg Diazobenzolsulfosäure in 1 ccm 40proz. Kalilauge wird mit einem Körnchen Äpfelsäure versetzt. Es entsteht ein braunroter Ring.

Silbersalz². Kügelchen, Scheibchen, Rosetten von 4- und 8eckigem Umriß, seltener Nadelchen.

Nachweis als *Maleinsäureanhydrid*: TUNMANN: Ap.Ztg. **27**, 494, 973 (1912).

C ₄ H ₆ O ₅	M. G. 134
C	35,8%
H	4,5%

204. Weinsäure.



Monoklin-spheroidische Säulen³, *F.* 170°^{4,5} (aus Wasser). 100 T. Wasser lösen bei 22° 136,6 T.⁶. Löslich zu 41,1% in 90 volumproz. Alkohol bei 15°⁷. Schwer löslich in Äther, leichter in Aceton⁸.

Nachweis. Mit *Ferrosulfat*, *Wasserstoffsperoxyd* und Lauge Violettfärbung (Dioxymaleinsäure)⁹. Unterschied von Citronen-, Äpfel-, Bernstein- und Oxalsäure.

Beim vorsichtigen Erwärmen mit *Resorcin*¹⁰ und konz. Schwefelsäure Violettfärbung. Nitrate, Nitrite, Chromate, Chlorate müssen vorerst mit Zink und Schwefelsäure reduziert werden. (Unterscheidung von Oxal-, Bernstein-, Äpfel-, Citronen- und Benzoesäure.)

Calciumsalz¹¹ mit 4 H₂O. Rhombisch-bisphenoidisch. Reduziert ammoniakalische Silberlösung (Unterschied von Oxalsäure). Die Krystallform gestattet Unterscheidung von Trauben- und Mesoweinsäure. 50 ccm der bei 26° gesättigten Lösung enthalten 0,021 g Salz. (Siehe auch S. 160.)

Saures Kaliumsalz (Weinstein). Rhombisch-hemiedrische Krystalle (aus Wasser). Die Abscheidung des Salzes wird durch Reiben und Alkoholzusatz befördert¹².

Phenacylester¹³. *F.* 130° (aus verd. Alkohol). Kann zum Nachweis neben Bernstein-, Äpfel-, Citronen-, Benzoe- und Oxalsäure und zur Trennung von Oxalsäure benutzt werden.

p-Phenylphenacylester¹⁴. *F.* 203—204° (u. Zers.) aus 95proz. Alkohol.

¹ ROSENTHALER: Ch. Ztg. **36**, 830 (1912). — SCHMALFUSS, KEITEL: Z. physiol. **138**, 156 (1924).

² KLEIN, WERNER: Z. physiol. **143**, 141 (1922).

³ GROTH: Ch. Kr. **3**, 303 (1910). ⁴ WALDEN: B. **29**, 1701 (1896).

⁵ BISCHOFF, WALDEN: B. **22**, 1814 (1889). ⁶ l-Weinsäure.

⁶ MAISCH: J. **1865**, 392. ⁷ ALBAHARY: C. r. **144**, 1232 (1907).

⁸ LANDOLT: B. **13**, 2332 (1880). ⁹ FENTON: Soc. **65**, 899 (1894); **69**, 546 (1896).

¹⁰ MOHLER: Bull. (3) **4**, 728 (1890). — DENIGÈS: Jahr. Pharm. **30**, 286 (1897) — Bull. (4) **5**, 323 (1909). — KRAUSS, TAMPKKE: Ch. Ztg. **45**, 521 (1921). — SCHMALFUSS, KEITEL: Z. physiol. **138**, 156 (1924).

¹¹ TREADWELL: An. Ch. 9. Aufl., I, 364 (1918). — FRESSENIUS: Qual. An. 17. Aufl., 448 (1919).

¹² DE LA SOURCE: C. r. **121**, 774 (1895).

¹³ RATHER, REID: Am. soc. **41**, 83 (1919); **43**, 629 (1912).

¹⁴ DRAKE, SWEENEY: Am. soc. **54**, 2060 (1932).

p-Nitrobenzylester¹. *F.* 163° (aus 79proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* mit Phenolphthalein gelingt gleich gut in der Kälte und in der Hitze².

Als *Weinstein*: FLEISCHER: *Z. anal.* **13**, 329 (1874). — LORENZ: *Z. anal.* **27**, 11 (1888). — HEIDENHAIN: *Z. anal.* **27**, 684 (1888). — GOLDENBERG, GEROMONT: *Z. anal.* **37**, 312, 382 (1898); **47**, 57 (1908). — MALVEZIN: *Bull.* (4) **11**, 1043 (1912). — KUNZ: *C.* **1915 II**, 287. — HÄEUSSLER: *Z. anal.* **53**, 542 (1914). — HARTMANN, EOFF, INGLE: *Ind. eng. ch.* **8**, 422 (1916). — TÄUFEL, MARLOTH: *Z. anal.* **80**, 161 (1930).

Man fällt mit Kaliumcarbonat in Gegenwart von Chlorkalium und wäscht mit einer Lösung von 15 g Chlorkalium in 20 ccm 96proz. Alkohol und 100 ccm Wasser³.

CARLES⁴ empfiehlt zur *Titration* gegen reines Ditartrat eingestelltes Barytwasser oder Kalilauge. Phenolphthalein dient nur als Hilfsindicator, man prüft mit Lackmuspapier.

Bestimmung mit *Chromsäure*: HEIDENHAIN: *Z. anal.* **32**, 357 (1893). — TÄUFEL, WAGNER: *Z. anal.* **67**, 16 (1925). — WIKUL: *Z. anal.* **68**, 45 (1926).

Jodometrische Bestimmung: GALLIMARD: *Thèse Pharm.* Lyon 1900. — STREBINGER, WOLFRUM: *Öst. Ch. Ztg.* **26**, 156 (1923). — CUNY: *J. pharm. chim.* (8) **3**, 112 (1926). — LELLI: *Ind. chim.* **4**, 869 (1929).

Bestimmung mit Permanganat: DEAN: *Ch. News* **112**, 154 (1915).

Trennung von *Äpfelsäure und Bernsteinsäure*⁵. Die konzentrierte Lösung wird mit dem gleichen Volumen Alkohol, dann mit Magnesiamixtur, 10 ccm Ammoniak und noch so viel Alkohol versetzt, daß im ganzen 50% davon vorhanden sind. Nach 12 Stunden ist die Weinsäure vollständig als Magnesiumsalz ausgefallen.

Nach ZEREWITINOFF: *B.* **40**, 2030 (1907).

Mikrochemischer Nachweis⁶. Brechungsindices 1,49, 1,58. *Saures Kaliumsalz* Quadrate, Sechsecke, Rechtecke, z. T. an den Schmalseiten eingekerbt (X-Formen).

*Calciumsalz*⁷. Rhombisch, meist Prismen, spitzer Kantenwinkel 80°24'. Kristallenden meist durch ein Doma abgeschlossen. Häufig auch 6seitige oder trapezförmige Täfelchen, Auslöschungsrichtung parallel zur Halbierungslinie des spitzen Winkels von 57°30'. Leicht löslich in verdünnter (2—5proz.) Essigsäure, unlöslich in Eisessig⁸.

Silbersalz. Rauten mit einem spitzen Winkel von 55°, auch knieförmige Zwillinge⁹. Auslöschungsrichtung der Rauten annähernd diagonal, Additionsfarben in der Richtung der längeren Diagonale.

205. d, l-Weinsäure, Traubensäure.

Triklin-pinakoidale Krystalle mit 1 H₂O¹⁰. — Aus abs. Alkohol, stark schwefelsaurer oder wässriger Lösung oberhalb 73° wasserfrei¹¹. *F.* 205—206°¹⁰.

¹ REID: *Am. soc.* **41**, 83 (1919); **43**, 629 (1921).

² ENGLER: *Ch. Ztg.* **51**, 158, 294 (1927). — VON DER HEIDE, SCHWENK: *Z. anal.* **51**, 294 (1927). — WILLARD, YOUNG: *Am. soc.* **52**, 134 (1930).

³ Berl, Lunge IV, 289 (1924).

⁴ CARLES: *Z. anal.* **48**, 459 (1909).

⁵ FERENTZY: *Ch. Ztg.* **31**, 1118 (1907). — GOWING-SCOPES: *Analyst* **33**, 315 (1908).

⁶ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 220.

⁷ MOLISCH: *Mikr. d. Pflanze* 1921, 111. — GICKLHORN: *Bioch.* **254**, 461 (1932).

⁸ TUNMANN, ROSENTHALER: *Pflanzenmikrochemie* 1930, 235. — GICKLHORN: *Bioch.* **254**, 461 (1932).

⁹ KLEIN, WERNER: *Z. physiol.* **143**, 141 (1925). ¹⁰ GROTH: *Ch. Kr.* **3**, 305 (1910).

¹¹ SACCHI: *Ac. Napoli* **4**, Nr 4 (1869). — PERKIN: *Soc.* **51**, 367 (1887).

Nachweis. Fällt die Lösungen der Calciumsalze, selbst Gipswasser¹ (Unterschied von Weinsäure). Das *Calciumsalz* mit 4 H₂O wird bei 200° wasserfrei. Krystallpulver oder kleine Nadeln². (Parallelogramme mit spitzem Winkel, oft sternförmig gruppiert³.) In Essigsäure und Salmiak unlöslich. Aus der salzsauren Lösung wird es durch Ammoniak rasch gefällt (Unterschied von Weinsäure). Löst sich klar in reiner konz. Natronlauge und trübt sich beim Kochen.

Dimethylester. Monoklin-prismatische Krystalle⁴, *F.* 85° (aus Alkohol)⁵.

*p-Nitrobenzylester*⁶. *F.* 147,6° (aus 63proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Bestimmung neben *Weinsäure und Mesoweinsäure*³. Die Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Über Nacht krystallisiert nur die racemische Säure aus. Das Filtrat wird etwas verdünnt, die eine Hälfte mit Kalilauge neutralisiert, die zweite Hälfte zugegeben. Über Nacht scheidet sich alle d-Säure als saures Kaliumsalz ab. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert, ganz schwach essigsauer gemacht und siedend mit Chlorecalcium gefällt. Mesoweinsaures Calcium.

206. Mesoweinsäure, Antiweinsäure.

Rektanguläre Tafeln (aus Wasser) mit 1 H₂O, das bei 100° entweicht, *F.* 140° (wasserfrei)¹. Löslich in 0,8 T. Wasser von 15°⁷.

Nachweis. Fällt Gipslösung nicht (Unterschied von Traubensäure)⁷.

*Calciumsalz*⁸ mit 3 H₂O. Kleine, monoklin-prismatische, würfelartige Krystalle.

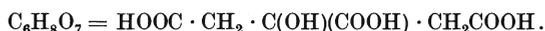
Dimethylester^{9, 10}. *F.* 114° (korr.) aus abs. Alkohol oder abs. Methylalkohol. Sublimiert unter 0,04 mm bei 98°.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Neben d-Weinsäure und Traubensäure siehe oben.

C ₄ H ₆ O ₆	M. G. 150
C	32,0%
H	4,0%

207. Citronensäure.



Rhombisch-bipyramidale Krystalle mit 1 H₂O (aus Wasser)¹¹. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure¹¹. Beim Eindampfen der siedenden Lösung wird sie wasserfrei erhalten. Sie bleibt dann beim Umkrystallisieren aus kaltem Wasser wasserfrei^{12, 13}. *F.* 153°¹². Leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Äther löslich.

Nachweis. Gibt die *Jodoformreaktion*¹⁴ und die *Phthaleinreaktion*. *M.* 414.

Mit 0,8proz. *Titantrichlorid*¹⁵ schöne Violettfärbung, die nach einiger Zeit von der Oberfläche her verschwindet.

¹ BISCHOFF, WALDEN: B. **22**, 1819 (1889).

² FRESENIUS: A. **41**, 19 (1842). — ANSCHÜTZ: A. **226**, 197 (1884).

³ HOLLEMAN: Rec. **17**, 69 (1898). — WINTHER: Z. phys. **56**, 486 (1906).

⁴ GROTH: Ch. Kr. **3**, 305 (1910). ⁵ ANSCHÜTZ, PICTET: B. **13**, 1178 (1880).

⁶ LYMAN, REID: Am. soc. **39**, 710 (1917).

⁷ DESSAIGNES: A. Spl. **2**, 245 (1863). ⁸ MÜGGE: N. Jahrb. Min. **99 II**, 72 (1899).

⁹ BERNER: Tidskr. f. Kemi **16**, 120 (1919). ¹⁰ VAN DUIN: Rec. **47**, 715 (1928).

¹¹ MARCHAND: J. pr. (1) **23**, 60 (1841).

¹² BUCHNER: B. **25**, 1159 (1892).

¹³ I. MEYER: B. **36**, 3599 (1903).

¹⁴ BROCKSMIT: Ph. Week. **54**, 686, 1371 (1917).

¹⁵ MONNIER: A. ch. anal. appl. **20**, 1 (1915).

Mit *Kobaltnitrat* und dann überschüssiger Natronlauge tiefblaue Lösung. Man neutralisiert und kocht mit Chlorcalcium: Niederschlag (Unterschied von Äpfelsäure)¹.

Beim gelinden Erwärmen mit 20proz. *Ammoniummolybdat* und etwas Wasserstoffsuperoxyd rein gelbe Färbung; in Gegenwart von Spuren Weinsäure blau².

*Überführung in Acetondicarbonsäure*³. Man schüttelt etwa 10 mg Citronensäure mit 3 ccm konz. Schwefelsäure bei 100° und verdünnt nach Beendigung der Kohlenoxydentwicklung mit Wasser. Ein Teil wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet. Der Rückstand gibt mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung rotviolette Färbung. Der andere Teil wird alkalisch gemacht und einige Tropfen Nitroprussidnatriumlösung zugefügt. Blutrote Färbung, die auf Essigsäurezusatz violettrot wird und beim Stehen verblaßt.

Bei Anwesenheit von Weinsäure wendet man eine Mischung von 6—7 T. Schwefelsäure und 3—4 T. Essigsäureanhydrid an und erwärmt 5—10 Minuten auf 90—95°. Man kann so noch 1 mg Citronensäure nachweisen⁴.

Mit Essigsäureanhydrid allein: Aconitsäurereaktion, S. 145.

Calciumsalz mit 4 H₂O, von denen zwei bei 100—130°, die anderen bei 175 bis 185° entweichen⁵. Ist, solange es amorph ist, in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Das kristalline Salz verhält sich umgekehrt⁶.

*Phenacyl ester*⁷. *F.* 104—105° (aus verd. Alkohol). Anwendung zur Trennung von Äpfel-, Wein- und Bernsteinsäure: RATHER, REID: *Am. soc.* **43**, 632 (1921).

*p-Phenylphenacyl ester*⁸. *F.* 146° (aus 95proz. Alkohol).

*p-Nitrobenzylester*⁹. *F.* 102° (aus 63proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise¹⁰. *M.* 395, Anm. 20.

1 ccm n-Lauge = 0,07003 g Citronensäure (mit 1 H₂O).

Als *Silbersalz*: KAEMMERER: *Z. anal.* **8**, 302 (1869). — ROMEO: *Riv. It. Ess. Prof.* **11**, 23 (1929).

Als *Bariumsalz* mit 3¹/₂ H₂O: KAEMMERER: *A.* **148**, 296 (1868). — CREUSE: *J.* **1873**, 970. — BROEKSMIT: *Ph. Week.* **66**, 1047 (1919).

Als *Bleisalz*: ROBIN: *Ann. ch. anal. appl.* **9**, 453 (1904). — HARTMANN, HILLIG: *J. Ass. agr. chem.* **13**, 99 (1930).

Als *Cadmiumsalz*¹¹. Zur alkoholischen Lösung gibt man gesättigte alkoholische Cadmiumacetatlösung. Das Cadmiumcitrat wird mit 90proz. Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Gewicht × 0,5378 = Citronensäure.

Als *Pentabromaceton* (*Methode von STAHRÉ*)¹². Reagenzien: Bromkaliumlösung, 15 g Bromkalium in 40 ccm Wasser. Permanganatlösung, 5proz. Ferrosulfatlösung, 20 g Ferrosulfat in 100 ccm Wasser + 1 ccm Schwefelsäure. Bromwasser, frisch bereitet, 10 Minuten stehenlassen.

¹ TOCHER: *Pharm. J.* (4) **23**, 87 (1906). ² CRISMER: *Bull.* (3) **6**, 23 (1891).

³ BERG, GERBER: *Bull.* (3) **15**, 1053 (1896). — FAVREL: *A. ch. anal. appl.* **13**, 177 (1908). — SPICA: *G.* **31 II**, 65 (1904).

⁴ MERK: *Pharm. Ztg.* **48**, 894 (1903). ⁵ SOLDAINI, BERTÈ: *G.* **29 I**, 489 (1899).

⁶ ROSENTHALER, SIEBECK: *Arch.* **246**, 51 (1908).

⁷ RATHER, REID: *Am. soc.* **41**, 83 (1919). — KREMERS, HALL: *J. biol. chem.* **41**, 15 (1920).

⁸ DRAKE, SWEENEY: *Am. soc.* **54**, 2060 (1932).

⁹ REID: *Am. soc.* **39**, 136 (1917).

¹⁰ WILLARD, YOUNG: *Am. soc.* **52**, 139 (1930).

¹¹ ROBIN: *Ann. ch. anal. appl.* **9**, 453 (1904).

¹² STAHRÉ: *Nord. f. Tidskr.* **2**, 141 (1897). — WÖHLK: *Z. anal.* **41**, 77 (1902). — DENIGÈS: *C. r.* **138**, 32 (1904). — KUNZ: *Arch. Ch. Mikr.* **7**, 285 (1914). — GROSSFELD: *Z. Kohlens.* **26**, 781 (1920). — STEUART: *Analyst* **49**, 465 (1924). — REICHARD: *Z. Leb.* **51**, 274 (1926). — POLONOVSKY: *J. pharm. chim.* (7) **24**, 167 (1921). — HARTMANN, HILLIG: *J. Ass. off. agr. ch.* **10**, 264 (1927); **13**, 99 (1930). — C. **1927 II**, 1985. — HEIDUSCHKA, PYRIKI: *Z. Leb.* **58**, 378 (1929).

Zu 100 ccm der Citronensäurelösung gibt man je 10 ccm Schwefelsäure 1 : 1 und Bromwasser. 10 Minuten stehenlassen. Zu 100 ccm der klaren, evtl. filtrierten Lösung 5 ccm Bromkaliumlösung und 0,3 g reinen Asbest zugeben, erwärmen auf 48—50° (5 Minuten). Auf einmal 15 ccm Permanganatlösung zugeben, 10 Minuten unter öfterem Umschütteln stehenlassen. Ist die Flüssigkeit nicht mehr braun, noch Permanganatlösung zusetzen. Abkühlen in Eiswasser und Zugeben von 40 ccm eiskalter Ferrosulfatlösung. Geht der Braunstein hierbei nicht vollständig in Lösung, mehr Ferrosulfat zusetzen. Zugesezte Volumina notieren. 5 Minuten unter Kühlung mit Eiswasser schütteln, dann 12 Stunden im Eisschrank stehenlassen. Abfiltrieren, 3mal mit eiskalter Schwefelsäure (1 + 100), 3mal mit je 20 ccm Eiswasser waschen, mit trockener Luft bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Pentabromaceton mit 3mal je 20 ccm Äther aus dem Tiegel waschen, letzteren mit trockener Luft behandeln, zurückwägen. Wägungsdifferenz $\times 0,424$ = wasserfreie Citronensäure. Korrekturzuschlag 1,7 mg für je 100 ccm Flüssigkeit. Pentabromaceton *F.* 79—80°, nach kurzem Aufbewahren 72—74°¹. Rhombische Nadeln² (aus Alkohol), Prismen (aus Äther)³. Riecht eigentümlich durchdringend.

KOMETIANI⁴ löst das Pentabromaceton in 25—50 ccm 96proz. Alkohol, setzt 4—5 ccm Eisessig zu, erwärmt auf dem nahezu kochenden Wasserbad und setzt mit 5 ccm 20proz. alkoholischer Jodnatriumlösung um (5 Minuten auf dem Wasserbade). Nach dem Erkalten (10 Minuten) wird mit der 10—12fachen Menge Wasser verdünnt und das frei gewordene Jod mit $\frac{n}{10}$ - bis $\frac{n}{20}$ -Thiosulfat und Stärke titriert. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat = 3,501 mg Citronensäure.

Bestimmung als *Aceton*: KOGAN: Z. anal. 80, 112 (1930). — PIETRO, SALARINO: Ann. Chim. appl. 22, 462 (1932).

Mercurometrische Bestimmungsmethoden: DENIGÈS: C. r. 128, 680 (1899); 130, 32 (1900). — WÖHLK: Z. anal. 41, 94 (1902). — ROBIN: A. ch. anal. appl. 9, 453 (1904). — GOWING, SCOPES: Analyst 38, 12 (1913). — BAIER, NEUMANN: Z. Nahr. 29, 410 (1915). — SCHAFFER, GURY: Mitt. Hyg. 6, 247 (1916).

Jodometrische Bestimmung: GALLIMARD: Thèse Pharm. Lyon 1910. — CUNY: J. pharm. chim. (8) 3, 112 (1926). — PIRRONE: Riv. It. Ess. Prof. 10, 10 (1928).

Bestimmung des durch Schwefelsäure entwickelten Kohlenoxyds: SPICA: Ch. Ztg. 34, 1141 (1910).

Unterscheidung von *Weinsäure*: PARRI: C. 1925 I, 994. — PERIETZEANU: Bul. soc. chim. Romania 10, 49 (1928).

Trennung von *Äpfelsäure*: MUTTELET: Ann. fals. 15, 196 (1922). — BROEKSMIT, Ph. Week. 42, 337 (1905); 54, 1371 (1917); 56, 1047 (1919).

Mikrochemischer Nachweis⁵. Als *Aceton*: GRIEBEL, WEISS: Z. Leb. 56, 158 (1928). — KOGAN, Z. anal. 80, 112 (1930). — Als *Pentajodaceton*⁶. Mit $\frac{n}{10}$ -Jodjodkalium, 30proz. Essigsäure und 3proz. Permanganat. Wolke von weißen, dünnen, rechts auslöschenden, negativ doppelbrechenden Krystallen. Zusatz von Äther oder Äthylacetat fördert das Wachstum der Krystalle. 0,2 mg Citronensäure (1 : 100) nachweisbar⁷.

Brechungsindices der Citronensäure: 1,50, 1,52⁵. Sublimiert im Vakuum [Trennung von Oxal-, Bernstein-, Äpfel- und Weinsäure: KLEIN, WERNER: Z. physiol. 143, 141 (1925)]. — Siehe dazu TUNMANN, ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie 1931, 238.

¹ MOORE, THOMAS: Am. soc. 39, 1007 (1917).

² DITSCHNEINER, FRIEDLÄNDER: J. 1878, 626.

⁴ KOMETIANI: Z. anal. 86, 362 (1931).

⁶ WAGENAAR: Ph. Week. 64, 1135 (1927).

⁷ WAGENAAR: Ch. Week. 24, 258 (1927).

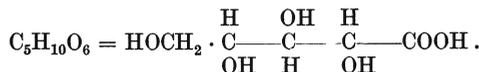
³ GRIMAU: Bull. (2) 22, 22 (1874).

⁵ EMICH: Mikrochemie 1926, 220.

Mikrobestimmung nach der Methode von STAHRÉ¹. Auf $\pm 1\%$ genau. Siehe S. 162, Anm. 12.

C ₆ H ₈ O ₇ M. G. 192	
C	37,5%
H	4,2%

208. Xylonsäure.



Sirup, der leicht in das *Lacton* übergeht^{2, 3}. Nadeln, *F.* 90—92° (aus Aceton).

Nachweis. *Cadmiumxylonsäurebromid*⁴ Cd(C₅H₉O₆)₂ + CdBr₂ + 2 H₂O. Siehe S. 83. Prismatische Nadeln. Gibt beim Erhitzen eine Pharaoschlange.

*Zinksalz*². Schöne Nadeln mit 3 H₂O.

*Bleisalz*³ mit 5 H₂O, Prismen, *F.* 59° (aus Wasser).

*Amid*⁵. Platten, *F.* 81—82° (aus Alkohol).

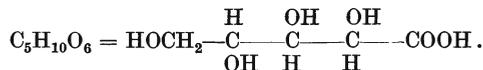
*Dibenzalverbindung*⁶. *F.* 199° (aus Methylalkohol).

*Cinchoninsalz*⁷. *F.* 180° (u. Zers.) aus Wasser oder Alkohol. 170°⁸.

Unterscheidung von Lyxonsäure⁷. Wird durch zweibasisches Bleiacetat auch in der Wärme nicht gefällt, ammoniakalischer Bleiessig dagegen liefert schon in der Kälte einen voluminösen, flockigen Niederschlag.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

209. Lyxonsäure.



Sirup, geht leicht in das *Lacton* über⁹. Prismen oder Nadeln, *F.* 114—115° (korr.) aus Alkohol oder Essigester.

Nachweis. Bildet mit Bromcadmium keine schwer lösliche Doppelverbindung.

Durch eine konz. Lösung von zweifach basisch essigsäurem Blei Fällung, beim Erwärmen in einem Überschuß des Fällungsmittels löslich.

*Brucinsalz*⁹. Mikroskopische, schief abgeschnittene Prismen oder Platten, *F.* 174—176° (korr.) aus Alkohol. — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol).

*Chininsalz*⁸. Nadeln, *F.* 169° (aus Alkohol).

*Phenylhydrazid*⁸. Meist kugelig verwachsene Spieße, *F.* 164—165° (korr.) aus Alkohol.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

C ₅ H ₁₀ O ₆ M. G. 166	
C	36,2%
H	6,0%

¹ BLEYER, SCHWAIBOLD: *Milchw. Forsch.* **2**, 260 (1925).

² CLOWES, TOLLENS: *A.* **310**, 175 (1900). ³ HASENFRATZ: *C. r.* **196**, 350 (1933).

⁴ BERTRAND: *Bull.* (8) **5**, 556 (1891); **7**, 501 (1892); **15**, 594 (1896). — WIDTSOE: *B.* **33**, 136 (1900).

⁵ WEERMAN: *Rec.* **37**, 40 (1918).

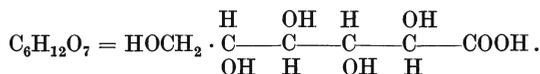
⁶ VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN: *Rec.* **18**, 308 (1899).

⁷ NEUBERG: *B.* **35**, 1475 (1902).

⁸ NEF: *A.* **403**, 250 (1914).

⁹ E. FISCHER, BROMBERG: *B.* **29**, 583 (1896).

210. Idonsäure.



Sirup, geht leicht in *Lacton* über¹.

Nachweis. *Bromcadmiumsalz*¹ ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$)₂Cd + CdBr₂ + H₂O. Feine Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Löslich in Wasser 1 : 1. *F.* 205° (u. Zers., korr.).

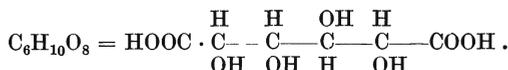
*Brucinsalz*¹. Prismen oder lange, viereckige, häufig kugelig verwachsene Blättchen, *F.* 185—190° (u. Zers., korr.) aus Methylalkohol.

*Dibenzalderivat*². *F.* 215° (aus Methylalkohol), fast unlöslich (Trennung von anderen Zuckersäuren).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	M. G. 196
C	36,7%
H	6,1%

211. Zuckersäure.



Spröde Masse, äußerst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Geht beim Stehen oder Eindampfen der wässrigen Lösung z. T. in die *Lactonsäure* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ über. Nadeln, *F.* 130—132° (aus wenig Wasser). Nicht hygroskopisch³.

Nachweis. *Saures Kaliumsalz*^{3, 4, 5}. *M.* 475. Dicke, rhombisch-bisphenoidische Nadeln mit charakteristisch trapezförmigen Flächen. Löslich in 90 T. Wasser von 7°. Man fällt in essigsaurer Lösung. Nur vollkommen trocken haltbar. Bestimmung als K_2PtCl_6 : KILLIAN: Arch. 254, 295 (1916).

*Silbersalz*⁶: *M.* 475. Lichtempfindliche, mikroskopische Nadeln. Man trocknet im Dunkeln über Schwefelsäure. Ag 50,86%.

*Cinchoninsalz*⁷. Feine Nadelchen oder kugelige Knollen. Zersetzt sich gegen 190° (aus Essigester).

*Chininsalz*⁷. Langgestreckte Nadeln, *F.* 174° (aus Essigester).

*Benzalverbindung*⁸. *F.* 215° (aus Methylalkohol). Sehr schwer löslich.

Bis-Phenylhydrazid^{6, 9}. Gelblichweiße Krystalle, *F.* 210° (u. Zers). Löslich in alkoholischer Lauge.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise^{3, 10}.

Mikrochemischer Nachweis¹¹. *Saures Kaliumsalz*. Dicke, trapezförmige Tafeln (700—1000 μ), die einen spitzen Winkel von 70° haben. Polarisation nicht besonders stark, negativ, Auslöschung in der Richtung der längsten Kanten. — *Saures Caesiumsalz*. Bei gleicher Breite kürzer als die Tafeln des Kaliumsalzes (bis 400 μ), glasklar, meist symmetrisch sechsseitig ausgebildet, mit stark hervortretender Zonenstruktur. Oft erhalten sie durch ungleichmäßige Ausbildung

¹ E. FISCHER, FAY: B. 28, 1976 (1885).

² VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN: Rec. 18, 308 (1899).

³ SOHST, TOLLENS: A. 245, 5 (1888).

⁴ HEINTZ: A. 51, 185 (1844).

⁵ HESS: A. 26, 5 (1838). — THAULOW: A. 27, 123 (1838). — LIEBIG: A. 113, 5 (1860). — VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 101.

⁶ E. FISCHER: B. 23, 2622 (1890).

⁷ NEUBERG: B. 34, 3966 (1901).

⁸ VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN: Rec. 18, 305 (1899).

⁹ MAQUENNE: Bull. (2) 48, 721 (1887).

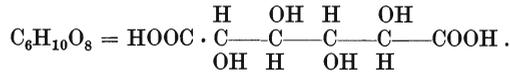
¹⁰ TOLLENS, GANS: B. 21, 2149 (1888).

¹¹ BEHRENS: Mikr. An. IV, 63 (1897).

monoklines Aussehen. — Saures *Thalliumsalz*. Sehr schwer löslich. Trapezförmig oder langgestreckte Sechsecke (150—200 μ). Optische Eigenschaften wie Kaliumsalz.

$C_6H_{10}O_8$	M. G. 210
C	34,3%
H	4,7%

212. Schleimsäure.



Mikroskopisch kleine, vier- und sechsseitige Prismen¹, *F.* 225° (u. Zers.)². Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Unterschied von Zuckersäure)³. Unlöslich in Alkohol⁴. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung entsteht die *Lactonsäure* $C_6H_8O_7$ ⁵. Leicht löslich in Alkohol, stark saurer Sirup. Phenylhydrazid farblose Blättchen, *F.* 190—195° (u. Zers.) aus verd. Essigsäure.

Nachweis. *Pyrrrolreaktion*⁶. Man dampft mit Ammoniak ein und erhitzt den Rückstand.

*Isatinreaktion*⁷. 2 ccm konz. Schwefelsäure mit je 1—5 mg Substanz und Isatin langsam auf 130—140° erhitzen. Grün, auf Wasserzusatz purpurrot, dann braun und gelb. Die grünen Lösungen zeigen Verkürzung und allgemeine Verdunklung des Spektrums, schmales Absorptionsband im Rot nahe der Sr β -Linie und ein breiteres im Orange etwa bei Sr α .

*Dimethylester*⁸. Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol), *F.* 205° (u. Zers.).

*Diäthylester*⁹. Dünne Blättchen oder Rhomboeder (aus Alkohol), vierseitige Prismen (aus Wasser), *F.* 172° (u. Zers.). Tetraacetat *F.* 189° (aus Eisessig).

*Diphenylhydrazid*¹⁰. Blättchen, *F.* 238—240° (aus Phenylhydrazin).

*p-Nitrobenzylester*¹¹. *F.* über 310° (aus Wasser).

*p-Phenylphenacylester*¹². *F.* 149,5° (u. Zers.) aus 95proz. Alkohol.

*Phenylhydrazid*¹³. *F.* 238°.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁵.

Mikrochemischer Nachweis¹⁴. Zweierlei schiefwinklige Prismen (20—300 μ) mit einem Winkel von 75° und spitzere Rauten mit einem Winkel von 50°. Sehr starke Polarisation, Auslöschungsrichtung nähert sich der Diagonale. Sie bildet mit den längsten Kanten einen Winkel von 35°. In der Richtung dieser Kanten sind die Krystalle optisch negativ. Die Krystallbildung wird durch Alkohol und Erwärmen beschleunigt.

¹ WACKENRODER: J. pr. (1) **23**, 208 (1881).

² SKRAUP: M. **14**, 480 (1893).

³ SCHEELE: Sämtl. Phys. u. Chem. Werke 1793, 261.

⁴ MALAGUTI: A. **15**, 179 (1835).

⁵ E. FISCHER: B. **24**, 2141 (1891).

⁶ YODER: Diss. Göttingen 1901, 57. — YODER, TOLLENS: B. **34**, 3461 (1901).

⁷ SCHWANERT: A. **116**, 278 (1860).

⁸ CURTIUS: J. pr. (2) **95**, 244 (1917). — HOLLEMAN: Rec. **17**, 326 (1898).

⁹ MALAGUTI: A. ch. (2) **63**, 86 (1861). — SKRAUP: M. **14**, 473 (1893). — BEHREND, HEYER: A. **418**, 312 (1919). 163—164°.

¹⁰ BÜLOW: A. **236**, 196 (1886).

¹¹ LYONS, REID: Am. soc. **39**, 1734 (1917).

¹² DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3715 (1930).

¹³ YAMAMOTO, OSIMA, GOMA: Sc. pap. phys. ch. res. Tokyo **19**, 133 (1932).

¹⁴ BEHRENS: Mikr. An. II, 4, 64 (1897).

Thallosalz aus Lösungen des Natrium- oder Ammoniumsalses: Stark lichtbrechende, rechtwinklige Stäbchen (100—150 μ). Stark positive Polarisation, gerade Auslöschung. Krystallbildung durch Reiben anregen.

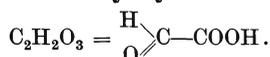
Silbersalz. Ähnliche Krystalle (10—15 μ).

Zinksalz. Schiefwinklige Stäbchen (30—40 μ).

Bleisalz. Scharf ausgebildete Nadeln (25 μ), Kreuze und Sternchen mit zierlichen, rechtwinkligen Verzweigungen (bis 40 μ). Aus essigsaurer Lösung Linsen (30 μ) mit stark vortretender Längsrippe und bisweilen seitlichen Ansätzen von Kreuz- und Sternform. Starke Polarisation.

C ₆ H ₁₀ O ₈	M. G. 210
C	34,3%
H	4,7%

213. Glyoxylsäure.



Zäher, erstickend riechender Sirup¹. Die Orthoform krystallisiert in schiefen Prismen². Aus konzentrierter Lösung mit Wasserdampf flüchtig³. Sehr leicht löslich in Wasser³, leicht in Alkohol.

Nachweis. Beim Erwärmen mit 1proz. *Pyrogallol*-Schwefelsäure tiefblaue Färbung. Auf Wasserzusatz carminrot, durch Schwefelsäure wieder blau⁴.

*Phenylhydrazon*⁵. Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol), *F.* 143 bis 145°. Löslich in Lauge und durch Säuren wieder fällbar.

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁶. Gelbe Nadeln, *F.* 190° (u. Zers.) aus verd. Alkohol.

*Aminoguanidinderivat*⁷. Büschelförmige rhomboedrische Krystalle oder Nadeln, *F.* 161° (u. Zers.) aus viel Wasser. Läßt Glyoxylsäure neben anderen Säuren auch in verdünntesten Lösungen erkennen.

*Dimethon*⁸. Dichte Nadelbüschel, *F.* unter Wasserabgabe bei ca. 208°. Erstarrt wieder und schmilzt dann bei 239° unter Gelbfärbung (aus Alkohol). Sublimiert bei 162° in Nadeln, rechteckigen Platten und flachen Prismen. Anhydrid feine Nadeln, *F.* 245° (aus Eisessig). Sublimiert bei 160°. Längliche Prismen und Platten. Äthylester prismatische Nadeln, *F.* 122—124° (aus Alkohol).

Mikrochemischer Nachweis⁹. *Calciumsalz*. Rechtwinklige Prismen mit gerader Auslöschung. — *Bleisalz*. Beim Kochen mit Wasser kleine Stäbchen. In heißem Ammoniumacetat löslich. Löst man das Salz in Salzsäure und gießt in neutrale oder alkalische Dimethonlösung, so fällt das *Glyoxylsäuredimethon* krystallinisch aus¹⁰. Siehe oben und KLEIN, LINSER: *Pregl-F.* 1929, 204.

C ₂ H ₂ O ₃	M. G. 74
C	32,4%
H	2,7%

¹ BÖTTINGER: *Arch.* **232**, 68 (1894).

² PERKIN: *Ch. News* **31**, 65 (1875). — DEBUS: *A.* **338**, 336 (1905).

³ DEBUS: *A.* **100**, 11 (1856). — ADLER: *A. Pht.* **56**, 212 (1907).

⁴ FEARON: *Bioch. J.* **14**, 548 (1921).

⁵ E. FISCHER: *B.* **17**, 577 (1884). — JAY, CURTIUS: *B.* **27**, 774 (1894). — DAKIN: *J. biol. chem.* **1**, 271 (1906).

⁶ BRADY: *Soc.* **1931**, 756.

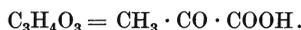
⁷ DOEBNER, GÄRTNER: *A.* **315**, 7 (1901). — DAKIN: *J. biol. chem.* **1**, 271 (1906).

⁸ FRICKE: *Z. phys.* **116**, 129 (1921). — KLEIN, LINSER: *Pregl-F.* 1929, 204. — VORLÄNDER: *Z. anal.* **77**, 259 (1929).

⁹ EMICH, *Mikrochemie* 1926, 217.

¹⁰ KLEIN, LINSER: *Pregl-F.* 1929, 225.

214. Brenztraubensäure.



Nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, *F.* 13,6°^{1,2}, *Kp.*₁₂ 61°³, *Kp.*₇₆₀ 165°². Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther⁴.

Nachweis. Ammoniakalische Lösungen geben mit konz. *Nitroprussidnatrium*-lösung eine charakteristische, violettblaue Färbung, die mit Essigsäure in blau, mit Kalilauge in dunkelrot übergeht⁵. Anwendung für colorimetrische Bestimmung: SIMON, PLAUX: *Bull. soc. ch. biol.* **6**, 477 (1924).

Mit α -*Naphthol*-Schwefelsäure gelb, in der Wärme orangerot; mit β -*Naphthol*-Schwefelsäure rot, in der Wärme blau⁶.

Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub die *Pyrrrolreaktion*⁷.

*Phenylhydrazon*⁸. Nadeln, *F.* 192°. Zum Nachweis der Brenztraubensäure neben Acetaldehyd versetzt man mit Phenylhydrazin und überschüssiger Salzsäure und schüttelt mit Äther aus. Man konzentriert und fällt durch Eintragen in Petroläther⁹.

*p-Nitrophenylhydrazon*¹⁰. *F.* 219—220°.

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*¹¹. *F.* 213° (aus Alkohol + Essigsäure oder Chloroform).

Abscheidung als *Semicarbazon*: KOSTITSCHEW, SOLDATENKOW: *Z. physiol.* **168**, 124 (1927).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise¹².

Als *Phenylhydrazon*¹². Reagens: 26 g Phenylhydrazin mit 50 ccm Salzsäure 1,19 in 1000 ccm Wasser. Man fällt mit einem Überschuß, filtriert nach 4 Stunden, wäscht mit Wasser, suspendiert die Phenylhydrazonbrenztraubensäure in Wasser und titriert mit Natronlauge und Phenolphthalein. Man kann ebensogut *p*-Bromphenylhydrazin anwenden. Resultate genau, wenn die Mengen nicht zu klein (0,5—15 mg) sind¹³.

In 2n-Natronlauge wird Brenztraubensäure durch $\frac{n}{10}$ -Jodlösung rasch und quantitativ in Jodoform übergeführt: WENDEL: *J. biol. chem.* **94**, 717 (1932).

FRITZ LIEBEN¹⁴ führt durch 3stündiges Kochen mit Salzsäure in Milchsäure über (S. 154). Siehe ferner: KRISHNA, SREENIVASAYA: *C.* **1930 II**, 1891.

Trennung von Milchsäure: NEUBAUER, FROMHERZ: *Z. physiol.* **70**, 320 (1911). — EMBDEN, OPPENHEIMER: *Bioch.* **55**, 340 (1913). — CZAPSKI: *Bioch.* **71**, 167 (1914).

Mikrochemischer Nachweis¹⁵. *o-Phenylendiaminchlorhydrat* + Natriumacetat. Bräunliche Stäbchen (700 μ) mit einem spitzen Winkel von 32°. Doppelbrechung stark, positiv. Auslöschungswinkel 32°.

¹ SIMON: *Bull.* (2) **13**, 336 (1895).

² VÖLCKEL: *A.* **89**, 68 (1854). — FRANKE, KOHN: *M.* **20**, 891 (1899).

³ HOFER: *B.* **33**, 652 (1900).

⁴ BERZELIUS: *A. Phys.* **38**, 9 (1837).

⁵ SIMON: *C. r.* **125**, 534 (1897).

⁶ ALVAREZ: *Ch. News* **91**, 209 (1905) — *Bull.* (3) **33**, 716 (1905) — *G.* **35 II**, 435 (1905).

⁷ NEUBERG: *Salkowski-F.* 1904, 271.

⁸ CURTIUS: *B.* **45**, 1072 (1912). — SMYTHE: *B.* **65**, 819 (1932).

⁹ KOSTYTSCHEW, GWALADSE, SOLDADENKOW: *Z. physiol.* **188**, 127 (1930). — ELIASBERG: *Z. physiol.* **189**, 254 (1930).

¹⁰ FERNBACH, SCHOEN: *C. r.* **158**, 1720 (1914).

¹¹ ALLEN: *Am. soc.* **52**, 2955 (1930).

¹² SIMON: *Bull. soc. ch. biol.* **6**, 477 (1924). — DE JONG: *Rec.* **19**, 280 (1900).

¹³ KRISHNA, SREENIVASAYA: *Bioch. J.* **22**, 1169 (1928).

¹⁴ LIEBEN: *Bioch.* **135**, 240 (1923).

¹⁵ BEHRENS: *Z. anal.* **43**, 343 (1904). — EMICH: *Mikrochemie* 1926, 217.

Phenylhydrazon. Rechtwinklige Stäbchen (bis 500 μ) von polysynthetischem Bau. Doppelbrechung stark, positiv, gerade Auslöschung.

Diphenylhydrazon. Rechteckige, stark polarisierende Stäbchen von 100 μ .

$C_3H_4O_3$	M. G. 88
C	40,9%
H	4,5%

215. Acetessigsäureäthylester, Acetessigester.



Angenehm riechende Flüssigkeit, *F.* -45 bis -43° ¹, *Kp.*₇₅₄ $180-180,3^\circ$ ², *Kp.*₂₄₀ 137° ³, *Kp.*_{2,5} 55° ⁴.

Nachweis. *Semicarbazon*⁵. *F.* 129° .

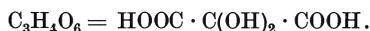
*Semioxamazon*⁶. Feine, harte Nadeln, *F.* $125-127^\circ$ (aus Alkohol).

*p-Nitrophenylhydrazon*⁷. Hellgelbe Prismen, *F.* 118° (aus Alkohol). Mit konz. Schwefelsäure Nitropyrazolon, *F.* 218° (aus Alkohol).

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 487. — Nach ARDAGH, WILLIAMS⁸: *M.* 460. — Nach YANAGISAWA, KANSIO (mit Natriumbisulfit): *J. pharm. soc. Japan* Nr 469, 2 (1921).

$C_6H_{10}O_3$	M. G. 130
C	55,4%
H	7,7%
C_2H_5O	34,6%

216. Mesoxalsäure.



Zerfließliche Krystalle⁹, *F.* 121° (u. Zers.)¹⁰ aus wenig Wasser.

Nachweis. *Bariumsalz*¹¹ mit $\frac{1}{2} H_2O$, das bei $105-110^\circ$ entweicht. Farblose Blätter (aus viel siedendem Wasser).

*Silbersalz*¹². Gelbliche Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Oxalsäure und Wasser.

*Phenylhydrazon*¹³. Ährenförmige, hellgelbe Nadelchen, *F.* $160-164^\circ$ (u. Zers.). Bei raschem Erhitzen *F.* gegen 174° ¹⁴.

Bestimmung. Durch *Titration* mit $\frac{n}{10}$ -Lauge und Phenolphthalein in üblicher Weise.

Durch Erhitzen mit konz. *Kalilauge* auf 150° tritt quantitative Spaltung in Oxalsäure und Ameisensäure ein¹⁰.

Durch $\frac{n}{10}$ -*Permanganat*¹⁰, schließlich bei 60° , tritt quantitative Spaltung in Oxalsäure und Kohlendioxyd ein. Verbrauch 1 Atom Sauerstoff. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wird dann noch die Oxalsäure titriert.

$C_3H_4O_6$	M. G. 136
C	26,5%
H	2,6%

¹ KNORR, ROTHE, AVERBECK: *B.* 44, 1141 (1911). ² SCHIFF: *B.* 19, 561 (1886).

³ THOLE: *Z. phys.* 74, 685 (1910). ⁴ WALDEN: *Z. phys.* 78, 276 (1912).

⁵ HOPPER: *J. roy. Techn. coll.* 2, 52 (1929).

⁶ KERP, UNGER: *B.* 30, 592 (1897). ⁷ BAUER, STRAUSS: *B.* 65, 308 (1932).

⁸ ARDAGH, WILLIAMS: *Am. soc.* 47, 2983 (1925).

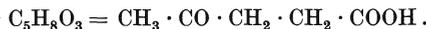
⁹ E. FISCHER: *A.* 215, 283 (1882). ¹⁰ DENIS: *Am.* 38, 578 (1907).

¹¹ LIPPMANN: *B.* 46, 3863 (1913). ¹² DEICHSEL: *J. pr.* (1) 93, 202 (1864).

¹³ ELBERS: *A.* 227, 355 (1885). — BILTZ, KREBS: *B.* 43, 1598 (1910).

¹⁴ CLEMM: *B.* 31, 1451 (1898).

217. Lävulinsäure.



Große, glasglänzende Tafeln oder Blättchen¹, *F.* 33,5°², aus dem Schmelzfluß, *Kp.* 245—246°³, *Kp.*₁₄ 153°⁴. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther¹.

Nachweis. Mit *Nitroprussidnatrium*⁵ und Lauge rot, auf Zusatz von Essigsäure himbeerrot.

Jodoformreaktion: *M.* 245. Anwendung zur Bestimmung: SAVARÈ: *G.* 36 II, 345 (1906).

Silbersalz^{2, 6}. Blättchen und sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Löslich bei 15° zu 0,6%.

Brucinsalz⁷ mit 4 H₂O. *F.* 58°. Zersetzt sich bei 112—114°.

Semicarbazon⁸. Nadeln, sechsseitige, derbe Platten oder kurze, in der Mitte eingeschnürte Prismen, *F.* 188° (u. Zers.) aus Alkohol.

Phenylhydrazon⁹. Prismatische Krystalle, *F.* 108° (aus Benzol).

p-Nitrophenylhydrazon des Äthylesters. *F.* 156° (aus Eisessig)¹⁰.

p-Nitrobenzylester¹¹. Lange, seidenglänzende Nadeln, *F.* 60,5—61° (aus 34proz. Alkohol).

2, 4-Dinitrophenylhydrazon¹². Gelbe Krystalle, *F.* 92° (aus Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise^{11, 13}.

Durch *Oxydation* zu Essigsäure: GRÜNHUT: *Z. anal.* 60, 257 (1921).

Mikrochemischer Nachweis¹⁴. **Phenylhydrazon.** Rhombische und symmetrische, breite, sechsseitige Tafeln, spitzer Winkel 60°, bis 500 μ. Daneben gekrümmte und zu Rankenwerk verwachsene Stäbchen. **Semicarbazon.** Schiefwinklige Stäbchen (600 μ) mit spitzem Winkel von 77°. Krystallisiert träge.

C ₅ H ₈ O ₃	M. G. 116
C	51,7%
H	6,9%

218. Acetondicarbonensäure.



Nadeln, *F.* 135° (u. Zers.) aus Essigester¹⁵. Zerfällt beim Schmelzpunkt und beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und Aceton.

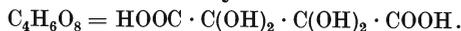
Nachweis S. 162.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

C ₅ H ₆ O ₅	M. G. 146
C	41,1%
H	4,1%

- ¹ CONRAD: *A.* 188, 222 (1877). — ERDMANN: *A.* 254, 187 (1889).
² v. GROTHE, KEHRER, TOLLENS: *A.* 206, 209 (1881).
³ BRÜHL: *J. pr.* (2) 50, 127 (1894). — WOLFF: *A.* 229, 251 (1885).
⁴ AUWERS, HEINZE: *B.* 52, 593 (1919).
⁵ KOSSEL, NEUMANN: *B.* 27, 2220 (1894). — GRÜNHUT: *Z. Nahr.* 41, 261 (1921).
⁶ NOE: *A.* 149, 231 (1869). — v. GROTHE, TOLLENS: *A.* 175, 190 (1875). — CONRAD: *B.* 11, 2179 (1878). — FURCHT, LIEBEN: *M.* 30, 602 (1909).
⁷ HILDITCH: *Soc.* 99, 225, 235 (1911).
⁸ PECHMANN: *B.* 33, 3337 (1900). — PERKIN, SIMONSEN: *Soc.* 91, 827 (1907).
⁹ FITTIG: *A.* 299, 44 (1898). — BOESEKEN: *Ch. Week.* 7, 934 (1910).
¹⁰ BAUER, STRAUSS: *B.* 65, 312 (1932).
¹¹ LYONS, REID: *Am. soc.* 39, 1732 (1917). ¹² ALLEN: *Am. soc.* 52, 2958 (1930).
¹³ ASTRUC, MURCO: *C. r.* 131, 944 (1900).
¹⁴ BEHRENS: *Ch. Ztg.* 26, 1155 (1902). ¹⁵ PECHMANN: *A.* 261, 158 (1891).

219. Dioxyweinsäure.



Krystallines Pulver, *F.* 114—115°¹ (u. Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser².

Nachweis. *Natriumsalz*³. 100 T. Wasser lösen bei 0° 0,039 T. Salz. Enthält lufttrocken 3 aq, vakuumtrocken 2¹/₂ aq. Auch das *Bariumsalz* ist sehr schwer löslich.

*Osazon*⁴. Orangegelbes Pulver, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol und Eisessig. *F.* über 200° u. Zers. (aus Eisessig). Die schwer löslichen, sauren Salze bilden kleine, ziegelrote Nadeln.

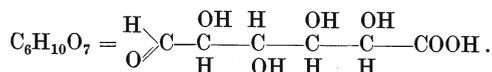
Mit phenylhydrazin-p-sulfosaurem Natrium entsteht *Tartrazin*⁵. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid feuerrote Nadeln, *F.* 235° (u. Zers.) aus Essigsäureanhydrid.

Bestimmung durch *Titration*¹. Bei 0° läßt sich die Dioxyweinsäure mit Lauge und Phenolphthalein oder mit Ammoniak und Lackmus als zweibasische Säure titrieren.

Durch *Oxydation*⁶. Mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung werden 3 Atome Sauerstoff verbraucht.

C ₄ H ₆ O ₈	M. G. 182
C	26,4%
H	3,3%

220. Glucuronsäure.



Sirup. Leicht löslich in Alkohol⁷. Geht beim Kochen mit Wasser teilweise in *Glucuron* C₆H₈O₆ über. Monosymmetrische Tafeln von süßem Geschmack, *F.* 167° (aus Wasser)⁸.

Nachweis. Farbenreaktionen: *M.* 481.

*Cinchoninsalz*⁹. Nadeln, *F.* 202—204° (aus Wasser).

*Phenylhydrazid des Phenylhydrazons*¹⁰. Lange Nadeln, *F.* 182°, Zers. 185°. Aus 65 proz. Alkohol.

*Benzylphenylhydrazinverbindung*¹⁰. *F.* 155°, Zers. 158° (aus Methylalkohol durch wenig Wasser).

*Bariumsalz der Verbindung mit p-Bromphenylhydrazin*¹¹. Die Säure wird mit Barytlauge neutralisiert, mit reinem p-Bromphenylhydrazinchlorhydrat und Bariumacetat (auf 1 g Glucuronsäure 4 g Hydrochlorid und 0,6 g Bariumacetat) versetzt und nach kurzem Erwärmen im Wasserbad schnell abfiltriert. Das Filtrat wird dann mit wenig Essigsäure versetzt und ¹/₂ Stunde im Wasserbad erhitzt. Bariumsalz C₁₈H₁₇O₅N₄Br₂Ba. Nadeln, *F.* 216°.

¹ FENTON: Soc. **73**, 77 (1898).

² MILLER: B. **22**, 2016 (1889).

³ FENTON: Soc. **73**, 475 (1898).

⁴ ZIEGLER, LACHER: B. **20**, 836 (1887).

⁵ ZIEGLER, LACHER: B. **20**, 840 (1887). — ANSCHÜTZ: A. **294**, 226 (1897). — GNEHM, BENDA: A. **299**, 124 (1898).

⁶ FENTON: Soc. **73**, 167 (1898).

⁷ SCHMELEBERG, H. MEYER: Z. physiol. **3**, 438 (1879).

⁸ SPIEGEL: B. **15**, 1966 (1882). — THIERFELDER: Z. physiol. **11**, 393 (1887).

⁹ SCHWALBE, FELDMANN: B. **58**, 1536 (1925).

¹⁰ BERGMANN, WOLFF: B. **56**, 1062 (1923).

¹¹ GOLDSCHMIEDT, ZERNER: M. **23**, 1227 (1912) — B. **46**, 113 (1913). — LEVENE, LA FORGE: J. biol. chem. **15**, 71 (1913).

Bestimmung nach TOLLENS-LEFÈVRE: *M.* 386. — **DICKSON, OTTERSON, LINK:** *Am. soc.* 52, 775 (1930). — An dem Apparat hat VAN DER HAAR¹ zwei Verbesserungen angebracht: einen Quetschhahn zwischen Erhitzungskolben und Wasserflasche und Ersatz des Aspirators durch Saug-Flasche und Wasserstrahlpumpe (Abb. 9).

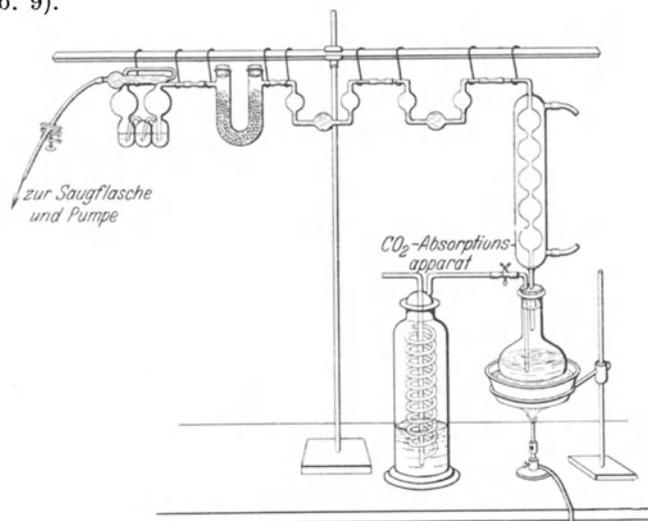


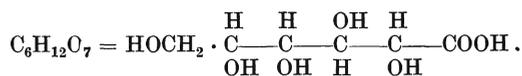
Abb. 9. Bestimmung der Glucuronsäure.

Bestimmung nach der Furolmethode: MANN, TOLLENS: *A.* 230, 157 (1895). — TOLLENS: *Z. physiol.* 44, 389 (1905). Siehe dazu NEUBERG: *Z. physiol.* 45, 184 (1905).

Trennung der Glucuronsäure von den Zuckerarten durch Cinchonin: NEUBERG: *B.* 33, 3322 (1900) — durch Thiosemicarbazid ebenda.

$C_6H_{10}O_7$	M. G. 194
C	37,1%
H	5,2%

221. Gluconsäure.



Sirup, der leicht in das γ - und δ -Lacton übergeht^{2, 3}. γ -Lacton klare Prismen, *F.* 133—135° (aus Alkohol); δ -Lacton *F.* 150—152°³.

Nachweis Calciumsalz^{4, 5}. Sehr feine Nadeln in blumenkohlartigen Aggregaten (aus Wasser).

Cinchoninsalz^{2, 6}. Tafeln, *F.* 189° (aus 95proz. Alkohol).

Chininsalz⁶. Nadeln, *F.* 140° (aus abs. Alkohol).

Brucinsalz^{6, 7} mit 4 H₂O Säulen, *F.* (wasserfrei) 155° (aus 85proz. Alkohol).

Hydrazid^{2, 4}. Glänzende Blättchen oder Prismen, *F.* 200° (bei raschem Erhitzen, aus Wasser). Platten, *F.* 142—144° (u. Zers.) aus verd. Alkohol⁸.

¹ VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 72.

² E. FISCHER: *B.* 23, 803 (1890).

³ NEF: *A.* 403, 322 (1914). — HAWORTH: *Soc.* 1926, 1899.

⁴ E. FISCHER, PASSMORE: *B.* 22, 273 (1889).

⁵ KILIANI: *B.* 66, 119 (1933).

⁶ NEF: *A.* 403, 304 (1914).

⁷ KILIANI: *B.* 51, 1617 (1918).

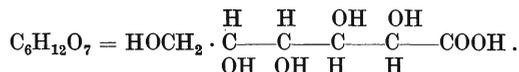
⁸ WEERMANN: *Rec.* 37, 24, 58 (1918). — HUDSON, KOMATSU: *Am. soc.* 41, 1146 (1919).

*Phenylhydrazid*¹. Feine Prismen, *F.* 171—172° (aus Wasser).

*Amid*². Nadeln, *F.* 143—144° (u. Zers.) aus Alkohol.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise³.

222. Mannonsäure.



Sirup. Geht beim Verdampfen der wässrigen Lösung teilweise in Lactone über^{4, 5, 6, 7, 8}.

Nachweis. *Cadmiumbromcadmiumsalz*⁹. Nadelchen.

Calciumsalz^{6, 10}. Meist kugelförmig vereinigte Prismen (aus Wasser + etwas Alkohol). Kurzen Nadeln, auch schmale Blättchen (aus Wasser)⁷.

*Chininsalz*⁴. Nadeln, *F.* 165° (aus Alkohol).

Brucinsalz^{4, 11, 12}. Nadeln, *F.* 212° (aus Wasser oder verd. Alkohol).

Äthylester^{4, 5}. Nadeln, *F.* 164° (aus Alkohol).

*Amid*¹³. Nadeln, *F.* 172—173° (aus sehr verd. Alkohol).

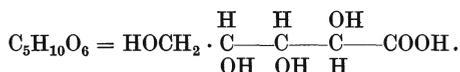
*Hydrazid*¹⁴. Platten, *F.* 161—162° (u. Zers.) aus verd. Alkohol.

*Phenylhydrazid*⁶. Glänzende, schief abgeschnittene, kleine Prismen, *F.* 214 bis 216° (aus Wasser).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise¹⁵.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	M. G. 196
C	36,7%
H	6,1%

223. Arabonsäure.



Sirup, der beim Erwärmen in das *Lacton* übergeht¹⁶. Nadeln, *F.* 98—99° (korr.) aus Aceton.

Nachweis. *Brucinsalz*¹⁷. *F.* 160°.

*Strychninsalz*¹⁷. Lufttrocken, *F.* 117°; nach Trocknen über Schwefelsäure 164°.

*Cadmiumbromcadmiumsalz*⁹. Nadelchen.

*Methylester*¹⁸. *F.* 143° (aus Methylalkohol).

*Amid*². *F.* 133—136° (aus Methylalkohol oder 90proz. Alkohol).

*Hydrazid*¹⁹. *F.* 138—139°.

¹ E. FISCHER, PASSMORE: B. **22**, 273 (1889).

² WEERMANN: Rec. **37**, 24, 58 (1918). — HUDSON, KOMATSU: Am. soc. **41**, 1146 (1919).

³ NEF: A. **403**, 304 (1914). ⁴ NEF: A. **403**, 322 (1914). — HAWORTH: Soc. **1926** 1899.

⁵ HEDENBURG: Am. soc. **37**, 350 (1915).

⁶ E. FISCHER, HIRSCHBERGER: B. **22**, 3219 (1889).

⁷ KILIANI: B. **66**, 119 (1933). ⁸ HAWORTH, NICHOLSON: Soc. **1926**, 1899.

⁹ VAN DER HAAR: Monosaccharide 1920, 58.

¹⁰ BERNHAUER, IRRGANG: Bioch. **249**, 218 (1932).

¹¹ LEVENE, MEYER: J. biol. chem. **26**, 359 (1916).

¹² E. FISCHER: B. **23**, 801 (1890).

¹³ HUDSON, KOMATSU: Am. soc. **41**, 1146 (1919).

¹⁴ WEERMAN: Rec. **37**, 63 (1918). ¹⁵ REHORST: B. **63**, 2288 (1930).

¹⁶ RUFF: B. **32**, 556 (1899). ¹⁷ GLATTFELD: Am. **50**, 147 (1913).

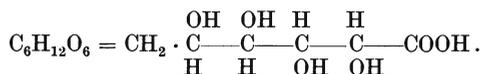
¹⁸ BÖDDENER, TOLLENS: B. **43**, 1649 (1910).

¹⁹ WEERMANN: Rec. **37**, 64 (1918).

*Phenylhydrazid*¹. Glänzende Blättchen, *F.* 215° (u. Zers.) aus Wasser.
Bestimmung durch Titration in üblicher Weise².

C ₆ H ₁₀ O ₆	M. G. 166
C	36,2%
H	6,0%

224. Rhamnonsäure.



Die freie Säure ist nicht beständig³. *Lacton*. Schöne Stäbchen, *F.* 150—151° (aus Wasser).

Nachweis. *Cadmiumbromcadmiumsalz*⁴. Federförmige Krystalle, meist kreuzweise verwachsen.

*Brucinsalz*⁵ mit 7 H₂O. Beiderseits zugespitzte Prismen, *F.* 120—126° (aus Alkohol).

*Chininsalz*⁵. Seidenglänzende Nadelwarzen, *F.* 180—181° (aus Wasser).

*Phenylhydrazid*⁶. Schiefe, sechsseitige Blättchen, *F.* 210° (aus Wasser).

Bestimmung (als *Lacton*) durch *Titration* in üblicher Weise⁷.

Mikroskopischer Nachweis³. *Strontiumsalz* mit 7 oder 7½ H₂O. Sphärokrystalle, die einzeln schöne Palarisationskreuze zeigen.

C ₆ H ₁₂ O ₆	M. G. 180
C	40,0%
H	6,7%

225. Methylamin.



Ammoniakalisch riechendes, brennbares Gas⁸, *Kp.*₇₅₉ —7,55°⁹. 1 Vol. Wasser löst bei 12,5° 1153,9 Vol. Methylamin¹⁰.

Nachweis. Siehe auch *M.* 565.

Mit *o-Phthalaldehyd*¹¹ und Essigsäure in verdünnter Lösung schwach gelber Niederschlag, dann grünlichbraune Färbung.

Mit NESSLERS *Reagens* im Überschuß des Reagens unlöslicher Niederschlag (Unterschied von Di- und Trimethylamin).

Chlorhydrat unlöslich in Chloroform (Unterschied von Di- und Trimethylamin), unlöslich auch in Aceton und Äther¹².

Nachweis neben Ammoniak¹³. Man löst die trockenen Chlorhydrate in 95 proz. Alkohol und erwärmt mit etwas Tetrachlorchinon auf 70—75°. Salmiak gibt keine Färbung (Methylamin und Di- und Trimethylamin Violettfärbung).

*Flavianat*¹⁴. Prismen, *F.* 265—268° (u. Zers.) aus Methylalkohol. 100 g Wasser lösen 3,42 g, Methylalkohol 0,63 g, 96 proz. Alkohol 0,28 g.

¹ E. FISCHER: *B.* **23**, 2627 (1890). — RUFF: *B.* **32**, 557 (1899).

² REHORST: *B.* **63**, 2288 (1930). ³ SCHNELLE, TOLLENS: *A.* **271**, 68 (1892).

⁴ VAN DER HAAR: *Monosaccharide* 1920, 58.

⁵ KILIANI: *B.* **46**, 670 (1913).

⁶ E. FISCHER, PASSMORE: *B.* **22**, 2733 (1889).

⁷ REHORST: *B.* **63**, 2286 (1930). — HERMANN, NEUSCHUL: *Bioch.* **233**, 129 (1931).

⁸ WURTZ: *C. r.* **29**, 170 (1849). ⁹ BERTHOUD: *J. chim. phys.* **15**, 11 (1917).

¹⁰ WURTZ: *A.* **76**, 318 (1850). ¹¹ SEEKLES: *Rec.* **43**, 93 (1924).

¹² ROMBURGH: *Rec.* **3**, 399 (1884). — WAGNER: *Z. Kr.* **43**, 150 (1912).

¹³ TSALAPATANI: *Bul. soc. stiinte Bucuresti* **16**, 167 (1907).

¹⁴ SIEVERS, MÜLLER: *Z. Biol.* **89**, 37 (1932). — MÜLLER: *Z. Biol.* **92**, 513 (1932).

2, 4-Dinitro-*N*-methylanilin¹. *F.* 175,5° (aus Alkohol). Zum Nachweis neben viel Ammoniak und (nicht zuviel) Dimethylamin geeignet. 2, 4-Dinitroanilin (aus Ammoniak) *F.* 179°, Mischungs-*F.* 170—175°. Ncch 5 mg Methylaminchlorhydrat nachweisbar.

p-Brombenzolsulfomethylamid². *F.* 77° (aus 92proz. Alkohol).

Pikrolonat³. Feine, blaßgelbe Nadeln, *F.* 244° (u. Zers.) aus Wasser.

α -Naphthylurethan⁴. *F.* 196—197° (aus Ligroin).

p-Nitrobenzylmethylamin⁵. Hellgelbe Krystalle, *F.* 102° (aus Alkohol).

Bestimmung durch Titration wie Ammoniak⁶.

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 487.

Mikrochemischer Nachweis⁷. Kaliumwismutjodid gibt orangegelbe, hexagonale Platten und Rosetten; ähnliche Krystalle liefern auch Di- und Trimethylamin, doch fallen sie beim letzteren kleiner aus.

Natriumbromoaurat. Gelblich- bis dunkelrote Rechtecke und sechsseitige Tafeln von gerader Auslöschung.

Natriumjodoaurat. Schwarze, rechtwinklige Kreuze und Quadrate.

Platinchlorid⁸. Regelmäßige, blaßgelbe Sechsecke oder sehr flache, sechsseitige Doppelpyramiden (etwa 10 μ). Einfach brechend. Gerade Auslöschung.

Pikrolonat⁹. Rhomben und Büschel feiner, gebogener Nadeln. Dichroismus citronengelb-grünlich. Auslöschung 43°.

Natriumbromoplatinat. Rote, lebhaft polarisierende, sechsseitige, rhombische Platten und Prismen, gerade Auslöschung.

Phosphormolybdänsäure. Kleine Rauten, gefranste Täfelchen.

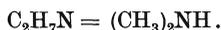
Pikrinsäure. Lange, gelbe Platten und Rhomboide, gerade Auslöschung, dichroitisch hellgelb-gelb.

10proz. Natriumjodat lange, häufig zentral gruppierte Nadeln.

Dinitro- α -Naphthol¹⁰. *F.* 184°. Gekrümmte, peitschenartige Nadeln, dunkelgelb bis gelbbraun; stumpfe Enden. Dichroismus sattgelb-braun. Gerade Auslöschung. Lebhaft Interferenz. Umlagerung bei 122—160° in Prismen, schiefwinklige Parallelepede. Nadeln, sattgelb bis braun. Schwacher Dichroismus hellbraun-dunkelbraun. Auslöschung gerade.

CH ₅ N	M. G. 31
C	38,7%
H	16,1%
N	45,2%

226. Dimethylamin.



Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, brennbar¹¹. *Kp.*₇₂₃ 6,0—6,1°¹². Leicht löslich in Wasser.

¹ VALTON: *Soc.* **127**, 41 (1925).

² MARVEL, SMITH: *Am. soc.* **45**, 2697 (1923).

³ OTORI: *Z. physiol.* **43**, 308 (1905).

⁴ FRENCH, WIRTEL: *Am. soc.* **48**, 1738 (1926).

⁵ LYONS: *J. Am. pharm. ass.* **21**, 224 (1932).

⁶ ASTRUC: *C. r.* **129**, 1021 (1899).

⁷ DENIGÈS: *C. r.* **171**, 177 (1920). — BOLLAND: *M.* **29**, 965 (1908). — EMICH: *Mikrochemie* 1926, 205.

⁸ KLEIN, STEINER: *Jahrb. wiss. Bot.* **68**, 631 (1928).

⁹ STEINER, LÖFFLER: *Jahrb. wiss. Bot.* **71**, 474 (1929).

¹⁰ KLEIN, STEINER: *Jahrb. wiss. Bot.* **68**, 638 (1928).

¹¹ HOFMANN: *B.* **22**, 701 (1889).

¹² BERTHOUD: *J. chim. phys.* **15**, 14 (1917).

Nachweis. *o-Phthalaldehyd* gibt mit der verdünnten, essigsäuren Lösung rötlichen Niederschlag, dann tiefrote Färbung¹.

Unterscheidung von Ammoniak und Methylamin durch die Chloroformlöslichkeit des Chlorhydrats, von Trimethylamin durch die Fällbarkeit des letzteren als Perjodid² (S. 177). Siehe auch unter Methylamin.

*N-p-Nitrophenyl-N'-dimethylharnstoff*³. Dicke, gelbe Nadeln, *F.* 221° (aus Alkohol).

*Flavianat*⁴. Plättchen, *F.* 230—235° (u. Zers.) aus Methylalkohol. 100 T. Wasser lösen 7,54 g, Methylalkohol 1,22 g, 96proz. Alkohol 0,51 g.

*p-Brombenzolsulfodimethylamid*⁵. *F.* 94° (aus 60proz. Alkohol).

Pikrolonat^{6,7}. Hellgelbe, feine lanzettliche Nadeln, *F.* 223° (u. Zers.) aus Wasser.

*α-Naphthylurethan*⁸. *F.* 158—159° (aus Ligroin).

Siehe ferner *M.* 565.

Bestimmung durch *Titration* wie Ammoniak⁹.

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 487.

Mikrochemischer Nachweis¹⁰. *Natriumbromoaurat*. Blutrote, lange Stäbchen und Rhomboide, bis 500 μ lang, 50 μ breit, gerade Auslöschung. Spitzer Winkel 57°.

Natriumjodoaurat wie Methylamin, aber kleinere Krystalle.

Platinchlorid. Sechsseitige Platten (10 μ), dicke, monokline Stangen, Sargdeckel-, X-Formen; gerade Auslöschung, zuweilen auch in der Richtung der Diagonale. Lebhaftere Interferenzfarben, bei dickeren Stücken Eigenfarbe bei gekreuzten Nicols¹¹.

Natriumbromoplatinat. Tiefrote Nadeln, durchschnittlich 120 μ lang, 5 μ breit.

Phosphormolybdänsäure wie Methylamin.

Silicovolframsäure. Glasglitzernde, dicke Platten, kurze Prismen und Rhomboide, spitzer Winkel 71°.

Pikrinsäure. Langgestreckte, gelbe Tafeln.

Chloranil. In fester Form in die Lösung der freien Base gebracht, liefert teils sehr dünne, teils dickere Nadeln, bis 15 μ lang, bis 2 μ breit.

*Dinitro-α-Naphthol*¹². *F.* 180°. Kurze, braune Prismen. Enden stumpf oder gibelartig, Auslöschung 20°. Dichroismus goldgelb-gelbbraun. Interferenz: Eigenfarbe. Umwandlung bei 135—165° in vier- oder sechsseitige, monokline dunkelgelbe bis gelbbraune Tafeln. Starker Dichroismus satteitronengelb-braun. Auslöschung: Richtung der langen Diagonale. Interferenz: Eigenfarbe.

*Pikrolonat*⁹. Dichroismus citronengelb-grünlich. Auslöschung gerade.

C ₂ H ₇ N	M. G. 45
C	53,3%
H	15,6%
N	31,1%

¹ SEEKLES: *Rec.* **43**, 93 (1924).

² BERTHEAUME: *C. r.* **150**, 1251 (1910); **151**, 146 (1910). — PARRI: *Giorn. farm. chim.* **72**, 5 (1923).

³ VAN HOOGSTRAATEN: *Rec.* **51**, 428 (1932).

⁴ SEEVERS, MÜLLER: *Z. Biol.* **89**, 37 (1932). — MÜLLER: *Z. Biol.* **92**, 513 (1932).

⁵ MARVEL, SMITH: *Am. soc.* **45**, 2696 (1924).

⁶ OTORI: *Z. physiol.* **43**, 309 (1905).

⁷ STEINER, LÖFFLER: *Jahrb. wiss. Bot.* **71**, 474 (1929).

⁸ FRENCH, WIRTEL: *Am. soc.* **48**, 1738 (1926).

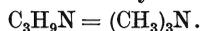
⁹ ASTRUC: *C. r.* **129**, 1021 (1899).

¹⁰ BOLLAND: *M.* **29**, 970 (1908). — EMICH: *Mikrochemie* 1926, 205.

¹¹ KLEIN, STEINER: *Jahrb. wiss. Bot.* **68**, 631 (1928).

¹² KLEIN, STEINER: *Jahrb. wiss. Bot.* **68**, 638 (1928).

227. Trimethylamin.



Fischartig riechendes Gas, brennbar (noch mit Wasser 1 : 1)¹. *Kp.*₇₆₅ 3,2 bis 3,8°. 1 l der bei 19° gesättigten wässerigen Lösung enthält 409,6 g Trimethylamin³.

Nachweis. Siehe auch *M.* 565.

*Perjodid*⁴. Aus dem Chlorhydrat mit Jodjodkalium noch bei 1 : 50000, bei Gegenwart von Salmiak 1 : 100000. Bläulichgraue Tafeln, *F.* 65°. Löst sich in starker, kalter Kalilauge, während das Perjodid des Dimethylamins als gelbes Joddimethylamin abgeschieden wird.

*Pikrat*⁴. Hellgelbe Prismen und Nadeln, *F.* 216°. 100 T. Wasser lösen 1,3 T.

*Flavianat*⁵. Prismen, *F.* 217—223° (u. Zers.) aus Methylalkohol. 100 g Wasser lösen 12,14 g, Methylalkohol 1,95 g, 96proz. Alkohol 0,85 g.

*Pikrolonat*⁶. Hellgelbe, rhombische Täfelchen, *F.* 250—252° (u. Zers.) aus Wasser oder Alkohol.

*Chloroplatinat*⁷. Orangerote Kubooktaeder, *F.* 242—243° (u. Zers.). 100 ccm siedenden abs. Alkohols lösen 0,3 g.

*Chloraurat*⁸. Farnkrautähnliche, gelbe Krystalle, *F.* 232—243° (u. Zers.) aus Wasser.

*Benzolsulfontrimethylammoniumplatinchlorid*⁹. Doppelbrechende Täfelchen oder tafelige Prismen, oft sägeförmig angeordnet, *F.* 215—210° (u. Zers.) aus Wasser.

Reineckat: DANSI, MAMOLI, CIOCCA: *Ann. Chim. appl.* **22**, 561 (1932).

Bestimmung durch Titration wie Ammoniak¹⁰.

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 487.

Neben Ammoniak: OKOLOFF: *Z. Leb.* **63**, 129 (1932).

Mikrochemischer Nachweis¹¹. *Chloroplatinat*¹². Sattgelbe Oktaeder, Tetraeder und Würfel. Vollkommen isotrop.

Natriumbromaurat. Purpurrote Nadeln, oft dreistrahlige Sterne, manchmal Tafeln und Blätter.

Natriumbromoplatinat. Feiner, roter Niederschlag, teilweise Krystalle, den vorigen ähnlich.

Gibt man zu 0,5 mg salzsaurem Trimethylamin einige Tropfen *MAYERSCHES* Reagens (45 g Quecksilberjodid und 33 g Jodkalium in 100 ccm Wasser) und schüttelt mit Chloroform und Essigester (1 : 1) aus, so zeigt der Rückstand des Auszugs die gelbe Trimethylaminverbindung neben rotem Jodquecksilber (Nachweis neben Ammoniak, Mono- und Dimethylamin). Triäthylamin reagiert ebenso.

Jodjodkalium. Dunkle Oktaeder, Sterne, Tafeln. Lösung schwach sauer. Kratzen!

*Dinitro- α -naphthol*¹³. *F.* 185°. Helleitronengelbe Prismen, schmale Langflächen, einzeln oder einzeln gebüschelt, stumpf oder gielbartig endend. Aus-

¹ WINKLER: *A.* **93**, 325 (1855). ² HOFMANN: *B.* **22**, 703 (1889).

³ BERTHELOT: *A. ch.* (5) **23**, 247 (1881).

⁴ DELÉPINE: *A. ch.* (7) **8**, 452 (1896). — WEISS, SCHMIDT: *A.* **267**, 257 (1892). — BERTHEAUME: *C. r.* **150**, 1065 (1910); **151**, 146 (1910).

⁵ SIEVERS, MÜLLER: *Z. Biol.* **89**, 37 (1932). — MÜLLER: *Z. Biol.* **92**, 513 (1932).

⁶ KNORR, MATHES: *B.* **32**, 741 (1899). — OTORI: *Z. physiol.* **43**, 310 (1905).

⁷ KNORR: *B.* **22**, 184 (1889). — WILLSTÄTTER: *B.* **28**, 3287 (1895); **35**, 613 (1902).

⁸ EISENBERG: *A.* **205**, 139 (1880). — STRAUS: *A.* **401**, 374 (1913).

⁹ VORLÄNDER, NOLTE: *B.* **46**, 3220 (1913).

¹⁰ ASTRUC: *C. r.* **129**, 1021 (1899). — BIKERMAN: *Z. anal.* **90**, 335 (1932).

¹¹ DENIGÈS: *Z. anal.* **51**, 314 (1912). — WOODWARD, ALSBERG: *J. biol. chem.* **46**, 1 (1921). — EMICH: *Mikrochemie* 1926, 206.

¹² KLEIN, STEINER: *Jahrb. wiss. Bot.* **68**, 631 (1928).

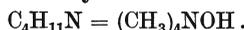
¹³ KLEIN, STEINER: *Jahrb. wiss. Bot.* **68**, 640 (1928).

löschung gerade. Schwacher Dichroismus blaßgelb-messinggelb. Lebhaftere Interferenz. Umwandlung bei 120—160° in ähnliche, schöner ausgebildete Formen. Endigung beinahe 90°. Schwacher Dichroismus. Gerade Auslöschung. Feine Umrisse, oft parallele Verwachsung.

*Pikrolonat*¹. Undeutliche, große, citronengelbe Rhomben und grünliche Büschel prismatischer Nadeln. Auslöschung schief.

C ₃ H ₉ N	M. G. 59
C	61,0%
H	15,2%
N	23,7%

228. Tetramethylammoniumhydroxyd.



Das Pentahydrat bildet sehr hygroskopische Nadeln, *F.* 62—63°. Zieht begierig Kohlendioxyd an. 100 T. Wasser lösen bei 15° 220 T.². Base von der Stärke der fixen Alkalien³.

Nachweis. *Chloroplatinat*⁴ 2 C₄H₁₂NCl + PtCl₄. Reguläre, hexakisoktaedrische Krystalle, *F.* 278° (u. Zers.).

*Pikrat*⁵. Monokline Prismen, *F.* 312—313°.

*Flavianat*⁶. Nadeln und Garben, *F.* 259—260° (u. Zers.) aus Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol. 100 g Wasser lösen 2,41 g, Methylalkohol 1,08 g, 96proz. Alkohol 0,49 g.

*Reineckat*⁷. In Wasser sehr wenig löslich.

Bestimmung durch Titration wie Kalilauge³.

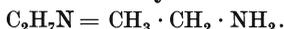
Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 487.

Als *Trimethylamin*. Man destilliert mit 50proz. Natronlauge aus einer Nickelretorte, deren Boden bis zur Rotglut erhitzt wird, und titriert das übergegangene Trimethylamin⁸.

Mikrochemischer Nachweis⁹. *Platinchlorid*. Isotrope Oktaeder, 80—120 μ. *Kaliumferrocyanid*. Rauten und Sechsecke, 100—150 μ.

C ₄ H ₁₁ N	M. G. 73
C	65,7%
H	15,1%
N	19,2%

229. Äthylamin.



Leicht bewegliche, ammoniakalisch riechende, brennbare Flüssigkeit. Schmeckt brennend¹⁰. Mit Wasser mischbar¹¹. *Kp.*₇₆₀ 16,6°¹².

Nachweis. Siehe auch *M.* 565.

*o-Phthalaldehyd*¹³ gibt mit verdünnter, essigsaurer Lösung schwach gelben Niederschlag, dann rote, später grüne Färbung.

¹ STEINER, LÖFFLER: *Jahrb. wiss. Bot.* **71**, 474 (1929).

² WALKER, JOHNSTON: *Soc.* **87**, 958 (1905).

³ BREDIG: *Z. phys.* **13**, 300 (1894).

⁴ RIES: *Z. Kr.* **49**, 521 (1911).

⁵ LOSSEN: *A.* **181**, 371, 374 (1876).

⁶ MÜLLER: *Z. Biol.* **92**, 513 (1932).

⁷ DANSI, MAMOLI, CIOCCA: *Ann. Chim. appl.* **22**, 561 (1932).

⁸ BIKERMAN: *Z. anal.* **90**, 335 (1932).

⁹ BEHRENS: *Z. anal.* **41**, 276 (1902).

¹⁰ WURTZ: *A. ch.* (3) **30**, 471 (1850).

¹¹ WURTZ: *A.* **71**, 339 (1849).

¹² TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* **27**, 334 (1913).

¹³ SEEKLES: *Rec.* **43**, 93 (1924).

*Symm. p-Nitrophenyläthylharnstoff*¹. Fast farblose Nadeln, *F.* 158° (aus Aceton).

*p-Nitrobenzyläthylamin*². Hellgelbe Krystalle, *F.* 67° (aus Alkohol).

Pikrolonat^{3,4}. Helle citronengelbe, gerade und gebogene feine Prismen, *F.* 244° (u. Zers.) aus Wasser.

*α-Naphthylurethan*⁵. *F.* 199—200° (aus Ligroin).

Trennung von Ammoniak als alkohollösliches Sulfat: DUVILLIER, BUISINE: A. ch. (5) 23, 346 (1881). Siehe auch FRANCIS: C. r. 144, 858 (1907). Trennung von Diäthylamin als Chlorhydrat, das in Chloroform sehr schwer löslich ist: KNUDSEN: B. 42, 4002 (1919). Von sekundären und tertiären Basen: M. 534. Kleine Mengen von Äthylamin und Ammoniak lassen sich als Chloroplatinate unterscheiden: BENEDICT: Ind. eng. ch. An. ed. 2, 91 (1930).

Bestimmung durch Titration wie Ammoniak⁶.

Nach HERZIG, HANS MEYER: M. 487.

Mikrochemischer Nachweis⁷. *Kaliumwismutjodid* (Überschuß). Stäbchen und rhombische Gebilde, 20 μ.

Goldchlorid. Parallel verwachsene Nadeln, 20 μ. Gerade Auslöschung, Dichroismus (gelb-hellgelb). — Goldchlorid und Natriumbromid: Hauptsächlich rote Nadeln und Rhomben, bis 70 μ. Gerade Auslöschung. Schiefer Winkel der Plättchen 63°. — Goldchlorid und Natriumjodid: Schwarzer, krystalliner Niederschlag, oft rhombische Krystalle, seltener sechsseitige. Bis 15 μ.

Platinchlorid (konz.). Gelbe Nadeln, bis 1000 μ. Regelmäßige Sechsecke. Kantenwinkel 120°, flachliegend, absolut isotrop. Zuweilen mehrere Plättchen zwillingsartig parallel verwachsen⁸. — Platinchlorid und Natriumbromid: Rote Gebilde bis 100 μ. Schiefer Winkel der Prismen 63°, gerade Auslöschung. — Platinchlorid und Natriumjodid: Schwarze Stäbchen, 15 μ lang, 2 μ breit. Oft Sterne.

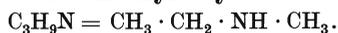
Pikrinsäure (konz.). Gelbe, flache Gebilde bis 1000 μ. Manchmal rechteckige Tafeln und Sterne.

*Dinitro-α-naphthol*⁹. *F.* 170°. Orangegelbe, sechsseitige, sattgelbe Prismen, oft in Büscheln, Endigung stumpfwinklig. Starker Dichroismus sattcitronengelbbraun. Auslöschung gerade. Interferenz Eigenfarbe. Umwandlung bei 125—160° in sattgelbe, monokline Platten, Endigung spitzer Winkel. Fast kein Dichroismus. Auslöschung 7°. Interferenz schwach oder Eigenfarbe.

*Pikrolonat*⁹. Dichroismus citronengelb-helle citronengelb. Auslöschung gerade.

C ₂ H ₇ N	M. G. 45
C	53,3%
H	15,6%
N	31,1%

230. Methyläthylamin.



Flüssig, *Kp.* 34—35°¹⁰.

Nachweis. *Chlorhydrat*^{10, 11}. Dünne Blätter mit rektangulärem Umriß, *F.* 133° (aus abs. Alkohol durch abs. Äther).

¹ VAN HOOGSTRAATEN: Rec. 51, 428 (1932).

² LYONS: J. Am. pharm. ass. 21, 224 (1932).

³ OTORI: Z. physiol. 43, 310 (1905).

⁴ STEINER, LÖFFLER: Jahrb. wiss. Bot. 71, 474 (1929).

⁵ FRENCH, WIRTEL: Am. soc. 48, 1738 (1926).

⁶ ASTRUC: C. r. 129, 1021 (1899).

⁷ BOLLAND: M. 29, 972 (1908).

⁸ KLEIN, STEINER: Jahrb. wiss. Bot. 68, 631 (1928).

⁹ KLEIN, STEINER: Jahrb. wiss. Bot. 68, 640 (1928).

¹⁰ SKRAUP, WIEGMANN: M. 10, 107, 110 (1889).

¹¹ LIPPICH: M. 10, 111 (1889).

*Saures Oxalat*¹. Nadeln, *F.* 154—155° (aus abs. Alkohol).

*Goldsalz*¹. Zarte, lange Nadeln, *F.* 179—180° (aus Wasser).

*Platinsalz*¹. Gelbrote, rhombisch-bipyramidale, langgestreckte Prismen, *F.* 208°. Siehe auch *M.* 565.

Bestimmung durch *Titration* wie Ammoniak².

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 487.

Mikrochemischer Nachweis. *Dinitro- α -naphthol*³. *F.* 162°. Goldgelbe Prismen. Dichroismus braungelb-dunkelcitronengelb. Auslöschung 22°. Umlagerung ab 125° in kurze Prismen.

*Pikrolonat*⁴. *F.* 258°. Grünliche Büschel feiner, langer Prismen. Dichroismus blaßcitronengelb-grünlich. Auslöschung gerade.

C ₃ H ₉ N	M. G. 59
C	61,0%
H	15,2%
N	23,7%

231. Diäthylamin.



Brennbare Flüssigkeit⁵, *F.* —38,9°⁶, *Kp.*₇₂₃ 53,9—54,1°⁷. Sehr leicht löslich in Wasser⁵.

Nachweis. *Chlorhydrat*⁸. Blätter, *F.* 223,5° (aus Alkohol mit Äther). Löslich in Chloroform.

*Saures Oxalat*⁹. Rechtwinklige Tafeln, *F.* 220° (aus Wasser).

*Goldsalz*¹⁰. Gelbe, rhombische Prismen. — Bromaurat kleine, rote Nadeln, *F.* 162°¹¹.

*Platinsalz*¹² 2 C₄H₁₁N + 2 HBr + PtBr₄. Karmoisinrote, monoklin-prismatische Krystalle, *F.* 251—252°.

*Symm. p-Nitrophenyldiäthylharnstoff*¹³. Gelblichweiße Blättchen, *F.* 162° (aus Alkohol oder Benzol).

*Pikrolonat*¹⁴. Blaßgelbe Prismen und Rhomben, *F.* 260° (u. Zers.) aus Wasser¹⁵.

*α -Naphthylurethan*¹⁶. *F.* 127—128° (aus Ligroin).

Bestimmung durch *Titration* wie Ammoniak².

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 487.

Mikrochemischer Nachweis¹⁷. *Chloroplatinat*¹⁸. Sehr lange, hellgelbe Stangen, Rand oft gewellt oder gesägt. Starke Interferenz. Schiefe Auslöschung ca. 35°.

Natriumbromaurat. Lange, dünne, gelbbraune Prismen.

*Pikrolonsäure*¹⁴ (in alkoholischer Lösung). Erst gelbgrüner Niederschlag, dann Nadeln und Prismen. Dichroismus blaßcitronengelb-grünlich. Auslöschung gerade.

¹ SKRAUP, WIEGMANN: *M.* **10**, 107, 110 (1889). ² ASTRUC: *C. r.* **129**, 1021 (1899).

³ STEINER, LÖFFLER: *Jahrb. wiss. Bot.* **71**, 476 (1929).

⁴ STEINER, LÖFFLER: *Jahrb. wiss. Bot.* **71**, 474 (1929).

⁵ HOFMANN: *A.* **74**, 161 (1850).

⁶ JAEGER: *Z. an.* **101**, 87 (1917).

⁷ BERTHOUD: *J. chim. phys.* **15**, 12 (1917).

⁸ WAGNER: *Z. Kr.* **43**, 164 (1907).

⁹ DUVILLIER, BUISINE: *A. ch.* (5) **23**, 342 (1881). — MOUREU, LAZENNEC: *Bull.* (3) **35**, 1192 (1906).

¹⁰ TOPSÖE: *J.* **1883**, 619.

¹¹ DEHN: *Am. soc.* **34**, 288 (1912).

¹² LENK: *B.* **42**, 4247 (1909). — GUTBIER, BAURIEDEL: *B.* **42**, 4247 (1909).

¹³ VAN HOOOSTRATEN: *Rec.* **51**, 428 (1932).

¹⁴ OTORI: *Z. physiol.* **43**, 311 (1905).

¹⁵ Nach STEINER, LÖFFLER: *Jahrb. wiss. Bot.* **71**, 474 (1929) *F.* 231°.

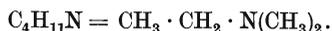
¹⁶ FRENCH, WIRTEL: *Am.* **48**, 1738 (1926).

¹⁷ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 206.

¹⁸ KLEIN, STEINER: *Jahrb. wiss. Bot.* **68**, 631, 640 (1928).

*Dinitro- α -naphthol*¹. *F.* 130°. Braungelbe, monokline Platten oder Prismen, Endigung gegen 90°. Starker Dichroismus sattgelb-orangebraun. Gerade Auslöschung. Interferenz Eigenfarbe. Umwandlung bei 110—125° in orangebraune oder hellgelbe, dicke Platten und Prismen mit stumpfen Enden. Starker Dichroismus hellcitronengelb-dunkelorange. Auslöschung ca. 15°. Interferenz mittlerer Ordnung.

232. Äthyl dimethylamin.



Flüssigkeit, *Kp.* 37,5° (korr.)².

Nachweis. *Chlorhydrat*³. Rhombische, dünne Prismen, *F.* 221—222° (aus abs. Alkohol). Sehr zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. *Goldsalz*^{3, 4}. Farn- und moosartige Gebilde, *F.* 206° (u. Zers.) aus Wasser. *Chloroplatinat*^{2, 5}. Platten (aus Wasser), Prismen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215—240°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Bestimmung durch *Titration* wie Ammoniak⁶.

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 487.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	M. G. 73
C	65,7 %
H	15,1 %
N	19,2 %

233. Triäthylamin.



Ammoniakalisch riechendes Öl⁷, *Kp.*₇₆₀ 89,4°⁸.

Nachweis. *Chlorhydrat*⁹. Hexagonale Krystalle, *F.* 253—254° (aus Alkohol). *Goldsalz*¹⁰. Hellgelbe, monokline Krystalle. Schmilzt unter 100°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

*Zinnsalz*¹¹. Prismen, *F.* 268° (u. Zers.) aus verd. Salzsäure.

*Pikrat*¹². Gelbe, rhombische Nadeln, *F.* 173° (aus Wasser).

Pikrolonat^{13, 14}. Zeisiggelbe Rosetten, *F.* 161° (u. Zers.) aus Wasser.

Trennung von Diäthylamin durch stufenweise Neutralisation mit Salzsäure: WERNER: *Soc.* 115, 1014 (1919).

Prüfung auf Ammoniak: FRANÇOIS: *C. r.* 144, 857 (1907).

Bestimmung durch *Titration* wie Ammoniak⁶.

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 487.

Mikrochemischer Nachweis¹⁵. *Kaliumwismutjodid*. Erst Tropfen, dann Nadelsterne.

Goldchlorid. Gelbe Rechtecke mit gerader Auslöschung.

¹ KLEIN, STEINER: *Jahrb. wiss. Bot.* 68, 631, 640 (1928).

² KOHN, MORGENSTERN: *M.* 28, 495 (1907).

³ WAGNER: *Z. Kr.* 43, 172 (1907).

⁴ SCHLEGEL: *B.* 64, 1739 (1931).

⁵ KNORR, PSCHORR: *B.* 38, 3179 (1905). *F.* ca. 220°.

⁶ ASTRUC: *C. r.* 129, 1021 (1899).

⁷ LEA: *J.* 1862, 332.

⁸ TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* 27, 334 (1913).

⁹ WAGNER: *Z. Kr.* 43, 176 (1907).

¹⁰ TOPSÖE: *Z. Kr.* 8, 266 (1884).

¹¹ DRUSC: *Ch. News* 118, 3 (1919).

¹² JERUSALEM: *Soc.* 95, 1281 (1909).

¹³ OTORI: *Z. physiol.* 43, 312 (1905).

¹⁴ STEINER, LÖFFLER: *Jahrb. wiss. Bot.* 71, 474 (1929).

¹⁵ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 206. — Siehe auch Trimethylamin.

Ferrocyankalium. Rechteckige und schiefwinklige Platten und Prismen. Gerade Auslöschung.

*Chloroplatinat*¹. Dünne, monokline, hellgelbe bis bräunliche Platten. Starke Interferenz.

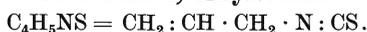
*Dinitro- α -naphthol*². *F.* 93°. Feine, lange, hellgelbe Nadeln, Enden stumpf. Dichroismus blaßgelb-sattgelb. Auslöschung gerade. Interferenz höhere Ordnung. Öfters Büschel.

*Pikrolonat*³. Dichroismus blaßcitronengelb-grünlich. Auslöschung schief.

Pikrinsäure. Gelbe Nadelsterne.

C ₆ H ₁₅ N	M. G. 101
C	71,3%
H	14,8%
N	13,9%

234. Senföl, Allylsenföl.



Farbloses Öl von stechendem Geruch. Zieht auf der Haut Blasen⁴ und reizt die Augen. *Kp.* 150,7° (korr.)⁵.

Nachweis. *Thiosinamin*⁶. Allylsenföl wird mit gleichen Mengen abs. Alkohol und 30proz. Ammoniak unter Umschütteln angewärmt, bis Reaktion eintritt. Man dampft dann ein. Prismen, *F.* 74° (aus Alkohol). Riecht und schmeckt schwach lauchartig.

*o-Ditolythioharnstoff*⁷. Aus 1 g *o*-Toluidin und 2 g Senföl beim Kochen. *F.* 158° (aus Alkohol).

Bestimmung. *Titrimetrische Methode*⁸. Etwa 5 g (genau gewogen) einer Lösung von 1 g Senföl in 49 g Alkohol werden mit 50 ccm ⁿ/₁₀-Silbernitrat und 10 ccm Ammoniak 0,96 eine Stunde unter Rückfluß auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, auf Zimmertemperatur gebracht, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt, filtriert. 50 ccm Filtrat nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure 1,153 und etwas Ferriammoniumsulfatlösung mit ⁿ/₁₀-Rhodan-ammonium bis zur eben bleibenden Rotfärbung titrieren. Haben *s* g der Senfö-lösung *a* ccm Silbernitratlösung verbraucht, so ist der Prozentgehalt des Öls an Isothiocyanallyl = $\frac{a \cdot 24,78}{s}$. 1 ccm ⁿ/₁₀-Silbernitrat = 0,004956 g Allylsenföl.

*Gravimetrische Methode*⁹. Man verfährt wie oben, nur braucht man keine gestellte Silberlösung. Man läßt den Niederschlag absitzen, filtriert heiß, wäscht gut mit heißem Wasser, dann Alkohol, schließlich Äther und trocknet bei 80°.

$$\text{Prozentgehalt des Öls an Senföl} = \frac{a \cdot 39,995}{s}.$$

a = Menge des gefundenen Schwefelsilbers in Grammen, *s* = angewendete Senfölmenge in Grammen.

¹ KLEIN, STEINER: Jahrb. wiss. Bot. **68**, 631 (1928).

² KLEIN, STEINER: Jahrb. wiss. Bot. **68**, 640 (1928).

³ STEINER, LÖFFLER: Jahrb. wiss. Bot. **71**, 474 (1929).

⁴ Die alte Ansicht über die hautschädigende und entzündungserregende Wirkung des Senföls trifft nicht zu. Vielmehr löst Senföl, sogar unverdünnt, nur eine sehr geringe, rasch vorübergehende Wirkung auf der Haut aus, wenn sie unbedeckt bleibt. KONRICH, MUNTSCHE: Klin. Woch. **1931**, Nr 25. — Schimmel **1931**, 117.

⁵ NASINI, SCALA: G. **17**, 68 (1887).

⁶ FALKE: Diss. Marburg 1893, 9.

⁷ ROSSI: G. **44 II**, 264 (1914).

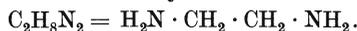
⁸ DIETERICH: Helfenberger Ann. **1886**, 59. — GADAMER: Arch. **237**, 110 (1899); **246**, 59 (1908). — KUNTZE: Arch. **246**, 58 (1908). — D.A.B. VI, 492 (1926). — Gildemeister, Hoffmann I, 776 (1928). — WILL: Ap.Ztg. **47**, 351 (1932).

⁹ DIETERICH .. Helfenberger Ann. **1900**, 182. — Gildemeister, Hoffmann I, 778 (1928).

Mikrochemischer Nachweis. PIETSCHMANN: Mik. 2, 33 (1924).

C ₄ H ₅ NS	M. G. 99
C	48,4%
H	5,1%
N	14,2%
S	32,4%

235. Äthylendiamin.



Schwach ammoniakalisch riechende, ätzend schmeckende¹ Krystalle, *F.* 8,5°, *Kp.* 116,5°². Aus wässriger Lösung mit 1 H₂O³, *F.* 10°, *Kp.* 118°². Verliert das Wasser nur beim Destillieren über Natrium^{3,4}. Leicht löslich in Wasser, durch Äther nicht extrahierbar². Wird durch Ätzkali aus der 50proz. wässrigen Lösung abgeschieden⁵. Löslich in rund 300 T. Äther, mit dessen Dampf es sehr flüchtig ist⁵.

Nachweis. *Dibenzoylderivat*⁶. Schöne Nadeln, *F.* 245° (aus Eisessig⁷ oder Wasser). Erlaubt den Nachweis von 5 mg Äthylendiamin in 100 ccm Wasser.

*Pikrat*⁸. Blättchen, *F.* 233—235° (u. Zers.). Schwer löslich.

*Chloroplatinat*⁹. Dicke, rhombische Kryställchen⁹.

*Phenylisocyanatäthylendiamin*¹⁰. *F.* 263° (aus Pyridin).

*Dibenzolsulfonyläthylendiamin*¹¹. Nadeln, *F.* 168° (aus Alkohol).

*Flavianat*¹². Nadeln, *F.* 265—267° (u. Zers.) aus Methylalkohol. 100 g Wasser lösen 0,16 g, Methylalkohol 0,18 g, 96proz. Alkohol 0,04 g.

Bestimmung durch Titration¹³ mit Methylorange als 2saurige, mit Phenolphthalein als 1saurige Base.

Mikrochemischer Nachweis¹⁴. *Kaliumwismutjodid*. Dünne, braune Stäbchen, nie Tafeln, 100 μ lang, 2 μ breit.

Goldchlorid. Gelbe Krystalle, bis 5 μ. — Goldchlorid und Natriumbromid. Feurigrote Tafeln, spitzer Winkel 88°. Schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 57°. — Goldchlorid und Natriumjodid. Kleine, dünne Stäbchen.

Kaliumquecksilberjodid. Anfangs Tropfen, dann kettenartig verbundene Tafeln. Größe bis 100 μ. Spitzer Winkel 78°. Gerade Auslöschung.

Platinchlorid. Gelbe Pyramiden und Tafeln. — Platinchlorid und Natriumbromid. Schiefe, gelbe Tafeln bis 15 μ, Auslöschung längs der Diagonale.

Silicowolframsäure. Lichtbrechende Tafeln, Größe bis 50 μ. Schiefer Winkel 81°. Auslöschung längs der Diagonale.

Palladiumchlorid. In Gegenwart von viel Salzsäure kleine, ziegelrote Tafeln.

C ₂ H ₈ N ₂	M. G. 60
C	40,0%
H	13,3%
N	46,7%

¹ CLOËZ: J. 1853, 468.

² KRAUT, RHOUSSOPOULOS, MEYER: A. 212, 255 (1882).

³ HOFMANN: J. 1858, 343.

⁴ MICHAELIS, GRÄNTZ: B. 30, 1009 (1897).

⁵ KNORR: B. 30, 912 (1897).

⁶ UDRÁNSZKY, BAUMANN: B. 21, 2745 (1888).

⁷ HOFMANN: B. 21, 2334 (1888).

⁸ GABRIEL, WEINER: B. 21, 2670 (1888).

⁹ JÖRGENSON: Z. an. 25, 373 (1886).

¹⁰ HOFMANN: B. 21, 2332 (1888). — LOEWY, NEUBERG: Z. physiol. 43, 357 (1904).

¹¹ HINSBERG, STRUPLER: A. 287, 221 (1895).

¹² SIEVERS, MÜLLER: Z. Biol. 89, 37 (1932). — MÜLLER: Z. Biol. 92, 513 (1932).

¹³ BERTHELOT: C. r. 129, 699 (1899). — SCHÜCK: Diss. Münster 1906, 13.

¹⁴ BOLLAND: M. 29, 977 (1908).

236. Tetramethyldiamin, Putrescin.



Nach Piperidin riechende Krystalle¹, *F.* 27—28^o, *Kp.* 158—159^o^{1, 2}. Zieht Kohlensäure aus der Luft an.

Nachweis. *Dichlorhydrat*³. *F.* 315^o (u. Zers.). Im Vakuum sublimierbar. Unlöslich in Äther (Trennung von Cadaverin).

*Goldsalz*⁴ mit 2 H₂O. Grünlichgelbe Prismen¹, *F.* 213—214^o^{2, 5}, 231^o (u. Zers.)⁶.

Platinsalz^{1, 2}. Orangegelbe, rhombische⁴ Krystalle. Ist bei 275^o noch nicht geschmolzen⁷. *F.* 222—223^o⁶.

*Pikrat*⁸. Hellgelbe Prismen, *F.* 260^o (u. Zers.).

*Phenylharnstoffverbindung*⁹. Zu Garben und Büscheln vereinigte Nadeln, *F.* 240^o (korr.) aus Pyridin-Aceton.

Dibenzoylputrescin^{10, 11}. Nadeln, *F.* 176—177^o. Wird aus alkoholischer Lösung durch Äther gefällt (Unterschied von Cadaverin).

*Pikrolonat*¹². Feine, gelbe Nadeln, *F.* 263^o (u. Zers.) aus Wasser.

*Flavianat*¹¹. Prismen, *F.* 268—273^o (u. Zers.) aus Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol. 100 g Wasser lösen 0,05 g, Methylalkohol 0,07 g, 96proz. Alkohol 0,01 g.

Bestimmung durch Titration¹³ mit Methylorange als 2saurige Base.

Mikrochemischer Nachweis³. *Pikrolonsäure*. Erfassungsgrenze $\frac{4}{5}\gamma$, Empfindlichkeitsgrenze 1 : 50000.

Trinitroresorcin. Erfassungsgrenze $\frac{4}{5}\gamma$, Empfindlichkeitsgrenze 1 : 50000 (siehe auch S. 185, Anm. 10).

C ₄ H ₁₂ N ₂	M. G. 88
C	54,6%
H	13,6%
N	31,8%

237. Pentamethyldiamin, Cadaverin.



Nach Piperidin und Sperma riechende Flüssigkeit¹⁴, *Kp.* 178—179^o¹⁵. Erstarrt im Kältegemisch. Zieht Kohlensäure an¹⁴.

Nachweis. *Dichlorhydrat*^{8, 14}. Prismen oder Nadeln, *F.* 225—230^o (aus Wasser), *F.* 275^o (im Vakuum sublimiert). Zerfällt bei der Destillation in Ammoniak und Piperidin¹⁶.

Goldsalz^{6, 17}. Wasserfrei. Hellgelbe, flache Prismen oder Tafeln, *F.* 186—188^o.

Platinsalz^{6, 8, 14, 17, 18, 19}. Orangegelbe, rhombische Prismen, *F.* 218^o (230—235^o) u. Zers. (aus Wasser).

¹ LADENBURG: B. **19**, 781 (1886).

² CIAMICIAN, ZANETTI: B. **22**, 1970 (1889).

³ KLEIN, BOSER: Arch. **270**, 377 (1932).

⁴ BOCKLISCH: B. **18**, 1925 (1885).

⁵ ACKERMANN: Z. physiol. **64**, 93 (1910).

⁶ NISHIDA: Bull. ch. soc. Japan **8**, 20 (1933).

⁷ NEGRI: Z. Kr. **20**, 108 (1892).

⁸ YOSHIMURA: Bioch. **28**, 19 (1910).

⁹ LOEWY, NEUBERG: Z. physiol. **43**, 355 (1904).

¹⁰ UDRÁNSKY, BAUMANN: Z. physiol. **13**, 574 (1889).

¹¹ MÜLLER: Z. Biol. **92**, 513 (1932).

¹² OTORI: Z. physiol. **43**, 308 (1905).

¹³ BERTHELOT: C. r. **129**, 699 (1899).

¹⁴ LADENBURG: B. **18**, 2957 (1885).

¹⁵ PERKIN: Soc. **55**, 698 (1889).

¹⁶ LADENBURG: B. **19**, 2586 (1886).

¹⁷ GULEWITSCH: Z. physiol. **20**, 295 (1895). — ACKERMANN: Z. physiol. **64**, 93 (1910).

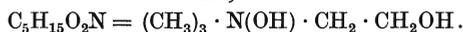
¹⁸ FEUER: Z. physiol. **43**, 356 (1904).

¹⁹ WINTERSTEIN: Landw. Vers. **79**, 559 (1914).

- Quecksilbersalz*¹. Nadeln oder Blättchen, *F.* 216° (aus Wasser).
- Pikrat*². Gelbe Nadeln, Prismen³ oder langgestreckte Tafeln, *F.* 225—230°.
- Flavianat*⁴. Rhombische Plättchen, *F.* 260—264° (u. Zers.) aus Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol. 100 g Wasser lösen 0,34 g, Methylalkohol 0,12 g, 96proz. Alkohol 0,14 g.
- Pikrolonat*⁵. Orangegelbe Nadeln und Tafelchen, *F.* 250° (u. Zers.) aus Wasser.
- Phenylharnstoffverbindung*⁶. *F.* 207—209°. Garben und Nadelbüschel. Entsteht quantitativ in ätherischer Lösung.
- Dibenzoylcadaverin*⁷. Lange, feine Nadeln und Blättchen, *F.* 130° (130—135°) aus Alkohol durch Wasser. Noch 8 mg in 100 ccm Lösung gut nachweisbar.
- Dibenzalsulfonylcadaverin*⁸. Glänzende Kryställchen, *F.* 119° (aus Alkohol).
- Bestimmung durch Titration** wie Putrescin.
- Mikrochemischer Nachweis**⁹. *Kaliumwismutjodid*. 100 μ lange, 10 μ breite, rote, oft zusammengewachsene Stäbchen. Gerade Auslöschung.
- Platinchlorid*. Gelbe 30 μ lange, 15 μ breite Krystalle. Gerade Auslöschung.
- Platinbromid*. Rote Krystalle, bis 30 μ, teils gerade, teils schiefe Auslöschung. Auslöschungswinkel 11°.
- Platinjodid*. Braunschwarze Krystalle, oft mit hellerem Rande.
- Jodjodkalium* (Überschuß). Braune Stäbchen, 10 μ lang, 5 μ breit, schwach polarisierend.
- Goldchlorid*. Dichroitische, gelbe Platten von rhombischem, sechsseitigem und trapezartigem Querschnitt. Bis 500 μ. Teils gerade, teils schiefe Auslöschung. Auslöschungswinkel 13°.
- Goldbromid*. Feurigrote Krystalle von hexagonalem und kubischem Querschnitt. Sechsecke oft abgerundet, liegen aufeinander, zu Rosetten verbunden. 50 μ. Schiefer Winkel der Tafeln 88°. Teils gerade, teils schiefe Auslöschung. Auslöschungswinkel 13°.
- Goldjodid*¹⁰. Schwarze, reguläre Sechsecke neben länglichen Gebilden. Bis 500 μ lang, 50 μ breit.
- Pikrinsäure*. Gelbe, flache Platten, 500 μ lang, 50 μ breit. Oft verwachsen. Schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 14°.
- Pikrolonsäure*¹⁰. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 13000, Erfassungsgrenze $\frac{4}{3} \gamma$.
- Trinitroresorcin*¹⁰. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 15000, Erfassungsgrenze $\frac{4}{5} \gamma$.

$C_5H_{14}N_2$	M. G. 102
C	58,8%
H	13,7%
N	27,5%

238. Cholin, Bilineurin.



Stark alkalisch reagierende, zerfließliche Krystallmasse¹¹. Sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol. Unlöslich in Äther¹¹. Wird beim Kochen mit Wasser oder Alkalien unter Bildung von Trimethylamin zersetzt^{11, 12}.

- ¹ LADENBURG: B. **20**, 2217 (1887). ² YOSHIMURA: Bioch. **28**, 19 (1910).
- ³ NISHIDA: Bull. ch. soc. Japan **8**, 20 (1933).
- ⁴ MÜLLER: Z. Biol. **92**, 513 (1932). ⁵ OTORI: Z. physiol. **43**, 306 (1905).
- ⁶ LOEWY, NEUBERG: Z. physiol. **43**, 355 (1904).
- ⁷ UDRÁNSKY, BAUMANN: B. **21**, 2747 (1888).
- ⁸ V. Meyer, Jacobson I, **2**, 249 (1913).
- ⁹ BOLLAND: M. **29**, 978 (1908). — Siehe auch KLEIN, BOSER: Arch. **270**, 374 (1932).
- ¹⁰ KLEIN, BOSER: Arch. **270**, 379 (1932). — Cadaverin und Putrescin geben mit Trinitroresorcin Mischkrystalle.
- ¹¹ GULEWITSCH: Z. physiol. **24**, 514 (1898). ¹² NOTHNAGEL: Arch. **232**, 284 (1894).

Nachweis. *Perjodide*¹. Man erhält, je nachdem ein Überschuß von salzsaurem Cholin oder von Jodjodkalium vorhanden ist, verschiedene Perjodide; fügt man die Jodlösung zu der Cholinlösung, so scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der schnell in ein schwarzes, grünlich schillerndes Öl übergeht und annähernd die Zusammensetzung eines Cholinpentajodids hat; tropft man umgekehrt die Lösung von salzsaurem Cholin in die Jodjodkaliumlösung, so kristallisiert das grüne Cholineneajodid aus.

Siehe auch unter „Bestimmung“.

Durch *Trimethylaminbildung*^{1,2}. Das beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auftretende Trimethylamin läßt sich noch in Mengen von $\frac{1}{2} 000\,000$ g am Geruch erkennen.

*Platinsalz*². Orangegelbe, reguläre Oktaeder, Würfel usw., *F.* 234° (u. Zers.) aus 50proz. Alkohol. Monokline Krystalle aus Wasser (große Prismen oder Tafeln, stark lichtbrechend). Die beiden Formen lassen sich durch Wechsel des Lösungsmittels beliebig oft ineinander umwandeln. Derartiger Dimorphismus bei Chloroplatinaten ist sonst nirgends beobachtet worden.

*Quecksilbersalz*³ $C_{15}H_{14}ONCl + 6 HgCl_2$. Hexagonale Prismen, oft kreuz- oder sternförmige Gruppierungen. Schiefe Auslöschung. *F.* 249—251°. Löslich bei 24,5° in 56,6 T. Wasser.

*Goldsalz*⁴ $C_5H_{14}ONClAuCl_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen, triklin-pinakoidal (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzungspunkt nicht konstant (248—273°). Löslich bei 21° in 75 T. Wasser. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

*Pikrolonat*⁵ mit 1 H₂O. Wird bei 130° wasserfrei. *F.* 158° (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

*Flavianat*⁶. Rhombische Plättchen (aus Methylalkohol). 100 g Wasser lösen 30,36 g, Methylalkohol 1,42 g, 96proz. Alkohol 0,51 g.

*Perchlorat des Cholinsalpetersäureesters*⁷. Etwa 0,1 g Cholinperchloratlösung (in 50 ccm Wasser) mit 2 ccm 65proz. Salpetersäure auf dem Wasserbade eindampfen. Aus wenig Wasser kristallisiert nach Zugabe einiger Tropfen verdünnter Überchlorsäure das Salz aus. Dünne, glänzende, langgestreckte, fast rechteckige Platten, zur Längsrichtung gegen 30° schief auslöschend. Sehr starke Doppelbrechung, äußerst lebhaft polarisationsfarben. Monoklin oder triklin. *F.* 185—186°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen.

Bestimmung als *Quecksilbersalz*⁸. Man löst das Chlorid in abs. Alkohol und fällt mit überschüssiger, alkoholischer Sublimatlösung, filtriert nach 24 Stunden und wäscht mit Alkohol. Ausbeute 95—97,7%.

Als *Goldsalz*: KINOSHITA: Pflüg. 132, 607 (1910). — Als *Platinsalz*: MALENGREAN, PRIGENT: Z. physiol. 77, 113 (1912). — KINOSHITA: Pflüg. 132, 607 (1910).

Als *Enneajodid*⁹ (neben Betain). Zu 25—40 ccm der höchstens 5proz. Lösung der Chlorhydrate werden 5% Bicarbonat gegeben, mit Kaliumtrijodid das Cholin-

¹ FLORENCE: Rep. Pharm. 1897, 388. — STRUVE: Z. anal. 39, 1 (1900); 41, 544 (1902) — A. 330, 374 (1904). — STANĚK: Z. physiol. 46, 280 (1906). — E. FISCHER, PENZOLD: A. 239, 131 (1887).

² KAUFFMANN, VORLÄNDER: B. 43, 2735 (1910).

³ MÖRNER: Z. physiol. 22, 520 (1896). — GULEWITSCH: Z. physiol. 20, 298 (1895); 24, 531 (1898).

⁴ GULEWITSCH: Z. Kr. 32, 419 (1900). — FELLE: Diss. Jena 1912, 25. — TRIER: Z. physiol. 86, 410 (1913). — BUSCHMANN: Arch. 249, 5 (1911); 257, 82 (1919).

⁵ OTORI: Z. physiol. 43, 313 (1905).

⁶ MÜLLER: Z. Biol. 92, 513 (1932).

⁷ HOFMANN, HÖBOLD: B. 44, 1767 (1911).

⁸ SCHULZE: Z. physiol. 60, 171 (1909).

⁹ STANĚK: Z. physiol. 46, 282 (1905); 47, 83 (1906); 48, 334 (1906); 54, 354 (1907).

perjodid gefällt, filtriert, gewaschen und der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt. Im Filtrat bestimmt man das Betain (S. 190).

Vorteilhaft fällt man beide Basen aus saurer Lösung, verwandelt mit Kupferpulver und Kupferchlorid in die Chlorhydrate und verfährt dann wie oben. Mit reinem Cholin gibt die Methode recht gute Resultate, verliert aber bei Anwendung auf Pflanzenstoffe, die sich dem Reagens gegenüber ähnlich verhalten, sehr an Wert^{1, 2}.

Mikrochemischer Nachweis³. *Natriumgoldchlorid* und Cholinchlorhydrat. Gelbe, scharf abgeschnittene Säulen. Schwache, negative Doppelbrechung.

Quecksilberjodid mit kleinem Überschuß von MAYERS Reagens. Lange Nadeln. Schwach doppelbrechend, optisch positiv.

Kaliumwismutjodid. Schöne Krystalle (rote, hexagonale Rauten und Stäbchen).

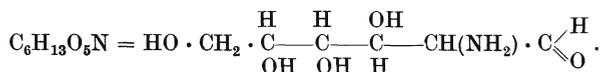
Pikrat. Kurze Nadeln.

Pikrolonat. Kurze, stark lichtbrechende Säulen, leicht unterscheidbar von den Pikrolonsäurekrystallen.

*Jodjodkalium*⁴ (100 g Jodkalium, 153 g Jod, 200 g Wasser). Hellgelblich-braune, schiefe Prismen, auch Zwillinge mit einspringenden Winkeln, oft fast tafelförmig, immer durchscheinend. Erfassungsgrenze 0,04 γ .

C ₅ H ₁₅ O ₂ N	M. G. 121
C	49,6 %
H	12,4 %
N	11,6 %

239. Glucosamin, Chitosamin.



Feine Nadeln, *F.* 110° (u. Zers.)^{5, 6} aus Methylalkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol, leichter (in ca. 38 T.) in heißem Methylalkohol. Unlöslich in Äther und Chloroform⁶.

Nachweis. *Chlorhydrat*. Monoklin-sphenoidische, glänzende Krystalle⁷, von anfangs süßem, dann bitterem, salzigem Geschmack (aus Wasser)⁸. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol⁸.

*Oxalat*⁶. Feine Nadeln, *F.* 153° (u. Zers.) aus Wasser durch Alkohol und Äther.

Oxim^{6, 9}. Prismatische Krystalle, *F.* 127° (u. Zers.) aus abs. Methylalkohol. — Chlorhydrat Nadeln, *F.* 166° (aus verd. Alkohol).

*Semicarbazon*⁶. Nadeln, *F.* 165° (u. Zers.) aus starkem Alkohol. — Chlorhydrat Nadeln, Zers. 160—170° (aus 90proz. Alkohol).

*Phenylisocyanatverbindung*¹⁰. Man läßt in der Kälte Phenylisocyanat auf die alkalische Lösung, unter Schütteln, einwirken und wandelt den Niederschlag

¹ SCHULZE: Z. physiol. **60**, 171 (1909).

² KIESEL: Z. physiol. **63**, 237 (1907).

³ SCHOORL: Ph. Week. **55**, 363 (1918).

⁴ KLEIN, ZELLER: Öst. bot. Z. **79**, 49 (1930).

⁵ LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN: R. **18**, 79 (1899).

⁶ BREUER: B. **31**, 2195 (1898).

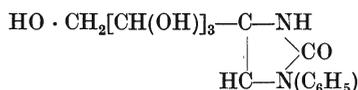
⁷ BÜCKING: Z. physiol. **4**, 142 (1880). — WYROUBOW: Bull. (3) **17**, 804 (1897).

⁸ LEDDERHON: B. **9**, 1200 (1876) — Z. physiol. **4**, 141 (1880).

⁹ WINTERSTEIN: B. **29**, 1393 (1896).

¹⁰ STEUDEL: Z. physiol. **33**, 223 (1901); **34**, 368 (1902).

durch Erwärmen mit 20proz. Essigsäure auf dem Wasserbade in das Hydantoin-derivat



um. Rhombische Krystalle, *F.* 210° (aus Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazonchlorhydrat¹. Mikroskopische Nadeln, *F.* 210° (u. Zers.) aus Alkohol, beim Einengen unter 40°. Löslich in Lauge tiefrot.

Umwandlung in *norisozuckersaures Cinchonin*: NEUBERG, WOLFF: B. 34, 3841, 3964 (1901).

C ₆ H ₁₃ O ₅ N	M. G. 179
C	40,2%
H	7,3%
N	7,8%

240. Glykokoll, Glycin.



Monoklin-prismatische Tafeln (bei langsamer Krystallisation), Spieße (beim Fällen aus Wasser durch Alkohol)², *F.* 232—236° (u. Zers. und Purpurrotfärbung)^{2, 3} aus verd. Alkohol. Schmeckt stark süß⁴.

Nachweis. Mit *o*-Phthalaldehyd³ und konz. Salzsäure intensive Violettfärbung. Anwendung zu colorimetrischer Bestimmung: KLEIN, LINSER: Z. physiol. 205, 251 (1932).

*Silbersalz*⁵. Monokline Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser. Zur Trennung von Alanin und Sarkosin sehr geeignet.

Äthylesterchlorhydrat. Nadeln, *F.* 145° (korr.) aus abs. Alkohol. Zur Trennung von Betain und Glutaminsäure geeignet⁶.

β-Naphthalinsulfoglycin⁷. Langgestreckte, manchmal zugespitzte Blätter, meist büschelförmig verwachsen, *F.* 159° (korr.) aus Wasser. Kupfersalz sehr feine, glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol).

α-Naphthylhydantoinensäure⁸. Feine Nadelchen, *F.* 190,5—191,5° (aus verd. Alkohol). Bariumsalz verfilzte Nadeln. Fällt noch in sehr großer Verdünnung. Zur Trennung von anderen Aminosäuren geeignet.

1-p-Nitrophenylhydantoinensäure⁹. Gelbe Nadeln, *F.* 200° (aus 60proz. Alkohol). Äthylester schwach gelbe Nadeln, *F.* 168° (aus Alkohol). Hydantoin farblose Nadeln, *F.* 244° (aus Wasser).

*4-Nitrotoluol-2-sulfonat*¹⁰. Lange Nadeln (aus Wasser), große, perlmutterglänzende Blättchen (durch Fällung), *F.* 180° (korr.). Bariumsalz lange, dünne Prismen (aus Wasser).

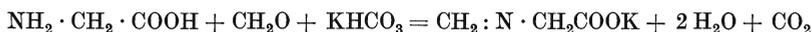
*Pikrat*¹¹. Schwach gelbliche Blättchen, *F.* 190° (aus Wasser). Zur Trennung von Alanin geeignet.

¹ NEUBERG, WOLFF: B. 34, 3841 (1901).
² CURTIUS: J. pr. (2) 26, 155 (1882). — SCHMELCHER: Z. Kr. 20, 113 (1892). — OSTROMYSSLENSKY: B. 41, 3039 (1908).
³ ZIMMERMANN: Z. physiol. 189, 4 (1930).
⁴ BRACONNOT: A. ch. (2) 13, 114 (1920).
⁵ CURTIUS: J. pr. (2) 26, 165 (1882). — KUTSCHER: Ak. Berlin 26, 588 (1902).
⁶ E. FISCHER: Z. physiol. 35, 229 (1902) — B. 39, 589 (1906). — STOLTZENBERG: B. 45, 2251 (1912).
⁷ E. FISCHER, BERGELL: Z. physiol. 39, 9 (1903). — ABDERHALDEN, SCHITTENHELM: Z. physiol. 47, 339 (1906).
⁸ NEUBERG, MANASSE: B. 38, 2362 (1905). ⁹ VAN HOOGSTRAATEN: Rec. 51, 428 (1932).
¹⁰ SIEGFRIED: Z. physiol. 43, 68 (1904). ¹¹ LEVENE: J. biol. chem. 1, 413 (1906).

Bestimmung durch Titration nach E. FISCHER, WALDSCHMIDT-LEITZ: *M.* 545.
Formoltitration: *M.* 378.

Nach VAN SLYKE¹: *M.* 524.

Nach ASCHMANIN². Man versetzt mit Formaldehyd und viel Kaliumbicarbonat und bestimmt das nach der Gleichung



entwickelte Kohlendioxyd.

Colorimetrische Bestimmung (Ninhydrinreaktion): HARDING, MCLEAN: *J. biol. chem.* **20**, 217 (1915). — RIFFART: *Bioch.* **131**, 78 (1922).

Trennung von Alanin mittels der Chlorcalciumverbindungen: PFEIFFER, WITKA: *B.* **48**, 1045 (1915). — Von Asparaginsäure und Glutaminsäure: SIEGFRIED, WEIDENHAUPT: *Z. physiol.* **153**, 160 (1910).

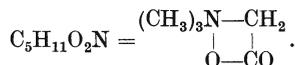
Mikrochemischer Nachweis³. Rechtwinklige Stäbchen (aus Wasser durch Alkohol). Prismen und Rhomben (durch Sublimation). Kräftige Polarisationsgerade Auslöschung. Subtraktionsfarben in der Längsrichtung. Verunreinigungen beeinflussen die Formen.

Kupfersalz. Meist Nadelbüschel. Die Individuen zeigen gerade Auslöschung und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung.

Silbersalz. Charakteristische, monokline Prismen. Auslöschungswinkel 30°, spitzer Winkel der Rauten 76°.

C ₂ H ₅ O ₂ N	M. G. 75
C	32,0%
H	6,7%
N	18,6%

241. Betain.



Prismen und Blättchen, rhombisch-prismatisch⁴, *F.* 293° (u. Zers.) aus abs. Alkohol⁵. Das Hydrat (CH₃)₃N(OH)CH₂COOH bildet rhombisch-bipyramidale Kristalle⁴. Schmeckt süß mit bitterem Nachgeschmack.

Nachweis. *Chlorhydrat* (Acidol)⁴. Monokline Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol), *F.* 250°^{4, 6}. Sehr schwer löslich in kaltem abs. Alkohol (Trennung von Cholinchlorhydrat)^{6, 7}.

Goldsalz. Rhombische Blätter, Prismen oder Tafeln, *F.* 248—250° (u. Zers.) aus salzsäurehaltigem Wasser. Oktaederskelete *F.* 200—209° aus Wasser unter Zusatz von Goldchlorid oder Betain^{5, 8}.

Platinsalz⁴. Reguläre Kristalle, *F.* 209° (u. Zers.).

Pikrat⁹. Hellgelbe Prismen oder Nadeln, *F.* 183° (aus Wasser).

Pikrolonat¹⁰. Blaßgelbe, feine Nadeln, *F.* 200° (u. Zers.) aus Wasser.

¹ Einfluß von Prolin und Tryptophan: GORTNER, SANDSTROM: *Am. soc.* **47**, 1663 (1925).

² ASCHMANIN: *Arch. sc. biol. St. Pétersb.* **23**, 347 (1924).

³ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 215. — Siehe auch WERNER: *Mik.* **1**, 33 (1923).

⁴ STOLTZENBERG: *Z. physiol.* **92**, 446 (1914).

⁵ WILLSTÄTTER: *B.* **35**, 597 (1902).

⁶ JAHNS: *B.* **26**, 1495 (1893). 227—228° (u. Zers.).

⁷ SCHULZE, FRANKFURT: *B.* **26**, 2152 (1893).

⁸ E. FISCHER: *B.* **35**, 1593 (1902).

⁹ TOTANI: *Z. physiol.* **70**, 390 (1910). — HENZE: *Z. physiol.* **70**, 254 (1910). — BEBESCHIN: *Z. physiol.* **72**, 385 (1911).

¹⁰ OTORI: *Z. physiol.* **43**, 312 (1905).

*Flavianat*¹. Prismenbüschel bzw. Nadeldrusen, *F.* 231—232° (u. Zers. Sintern bei 220°) aus Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol. 100 g Wasser lösen 1,08 g, Methylalkohol 0,69 g, 96proz. Alkohol 0,20 g.

Nachweis neben *Cholin*². Nach Entfernen des Cholins (S. 186) und 6stündigem Stehen wird evtl. nochmals filtriert, das Filtrat (50 ccm) mit Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und mit Kaliumtrijodid gefällt, nach einer Stunde abfiltriert, 5 mal mit je 5 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 2 mal mit je 2,5 ccm kaltem Wasser gewaschen, mit molekularem Kupfer und Kupfercarbonat zersetzt, filtriert, mit Salzsäure angesäuert und eingedampft.

Trennung von Glykokoll und Glutaminsäure. Beim Schütteln mit Alkohol geht, bei gewöhnlicher Temperatur, nur Betain in Lösung³.

Bestimmung durch *Titration* des Chlorhydrats: STANĚK: Z. Zuck. Böhm. 37, 385 (1913).

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 566.

Mikrochemischer Nachweis⁴. *Kaliumwismutjodid*. Rote, dünne Nadeln, die in Stäbe und rhombische Täfelchen übergehen. 20 μ . Schiefer Winkel 78°.

Goldchlorid. Gelbe Krystalle, gerade Auslöschung. 30 μ . Mit Bromnatrium rotbraune, quadratische, kreuzförmige, sternartige Gebilde. 5 μ .

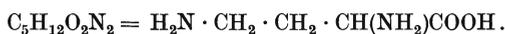
Kaliumquecksilberjodid. Amorpher Niederschlag, der in rechteckige Tafeln (15 μ) und Stäbe übergeht.

Platinchlorid (konz.). Gelbe Tafeln und Gebilde, bis 50 μ , die das polarisierte Licht nicht durchlassen. Mit Bromnatrium rote, quadratische Tafeln (10 μ), die ebenfalls das polarisierte Licht nicht durchlassen. Mit Jodnatrium schwarze Tafeln und Rhomben, 5 μ . Rechtecke und rechtwinklige Kreuze⁵.

Silicowolframsäure. Amorpher, weißer Niederschlag, der in Krystalle von rhombischem und tafelförmigem Querschnitt übergeht. Gerade Auslöschung, 10—15 μ .

$C_5H_{11}O_2N$	M. G. 117
C	51,3%
H	9,4%
N	12,0%

242. Ornithin.



Mikrokrystallines Pulver von spermaähnlichem Geruch. Zerfließlich. *F.* 140° (aus Alkohol durch Äther)⁶.

Nachweis. *Monopikrat*⁶. Dünne, orangegelbe Nadeln, *F.* 208° (u. Zers.) aus Wasser.

*Dipikrat*⁶. Kurze, schwefelgelbe, rhombische Prismen, *F.* 208° (u. Zers.) aus wenig Wasser.

*Monosulfat*⁶. *F.* 234° (u. Zers.) aus wenig Wasser durch Alkohol.

*Acetat*⁷. *F.* 161—162°.

*Dibenzoat*⁸ (Ornithursäure). Kleine Nadelchen, *F.* 187—188° (korr.) aus Alkohol.

*Phosphorwolframat*⁹. Gruppen feiner Nadeln (aus Wasser).

¹ MÜLLER: Z. Biol. 92, 513 (1932).

² STANĚK: Z. Zuck. Böhm. 37, 385 (1913).

³ EHRLICH: B. 45, 2409 (1912).

⁴ BOLLAND: M. 29, 980 (1908).

⁵ TUNMANN, ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie 1931, 275.

⁶ VICKERY, COOK: J. biol. chem. 94, 393 (1931).

⁷ KOSSEL, WEISS: Z. physiol. 59, 497 (1909).

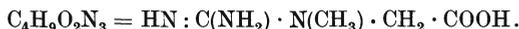
⁸ E. FISCHER: Aminosäuren I, 220 (1906).

⁹ SCHULZE, WINTERSTEIN: Z. physiol. 34, 132 (1902).

Trennung von Lysin: SCHULZE: Z. physiol. **47**, 512 (1906). — KOSSEL, WEISS: Z. physiol. **68**, 160 (1910).

C ₅ H ₁₂ O ₂ N ₂	M. G. 132
C	45,4%
H	9,1%
N	21,2%

243. Kreatin.



Monoklin-prismatische¹, bitter schmeckende Krystalle mit 1 H₂O, das bei 100° entweicht² (aus Wasser).

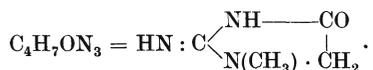
Nachweis. In alkalischer Lösung mit *Diacetyl*³ Rosafärbung. Die Reaktion ist nicht spezifisch, wird vielmehr auch von Arginin, Agmatin, Guanidinessigsäure, Eiweiß und Dicyandiamid gegeben, ist daher mit Vorsicht zu gebrauchen. Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung: WALPOLE: J. physiol. **42**, 301 (1911).

Überführung in *Kreatinin*^{2,4}. Man erwärmt die sehr verdünnte Lösung 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade mit dem doppelten Volumen n-Salzsäure. Die Umwandlung ist fast quantitativ. Das Kreatinin wird dann meist colorimetrisch bestimmt⁵.

Bestimmung nach HERZIG, HANS MEYER: M. 566.

C ₄ H ₇ O ₂ N ₃	M. G. 131
C	36,7%
H	6,9%
N	32,0%

244. Kreatinin.



Aus heiß gesättigter, wässriger Lösung wasserfreie, glänzende, monokline Prismen⁶, beim langsamen Verdunsten kalt gesättigter Lösungen daneben auch Prismen mit 2 H₂O⁷. F. 235° (u. Zers.). Löslich in 10,7 T. Wasser bei 17°⁸. Gut löslich in heißem Alkohol, fast gar nicht in Äther⁹.

Nachweis. Mit verdünntem *Nitroprussidnatrium*¹⁰ rubinrot, dann gelb. Erhitzt man nun mit Essigsäure, so färbt sich die Lösung grünlich, dann blau. Schließlich scheidet sich Berlinerblau ab. Sehr empfindliche Reaktion.

Mit *Pikrinsäure*¹⁰ und Natronlauge rotorange bis dunkelblutrot, auf Säurezusatz gelb. Empfindlichkeit 1 : 5000. Man darf nicht erwärmen, weil in der Hitze viele andere Substanzen ähnlich reagieren¹¹.

¹ HINTZE: Z. Kr. **14**, 487 (1888). ² LIEBIG: A. **62**, 296 (1847).
³ HARDEN, NORRIS: J. physiol. **42**, 332 (1911). ⁴ DORNER: Z. physiol. **52**, 229 (1907).
⁵ GOTTLIEB, STANGASSINGER: Z. physiol. **52**, 2 (1907). — STUTZER: Z. physiol. **55**, 297 (1908). — ROTHMANN: Z. physiol. **57**, 132 (1908).
⁶ LIEBIG: A. **62**, 303 (1847). ⁷ WÖRNER, THELEN: Z. physiol. **27**, 1 (1898).
⁸ POULSON: A. Pht. **51**, 232 (1904). ⁹ STUTZER: Z. anal. **31**, 503 (1892).
¹⁰ WEYL: B. **11**, 2175 (1878). — SALKOWSKI: Z. physiol. **4**, 133 (1880); **9**, 127 (1884). — BEHNE, BENEDICT: J. biol. chem. **62**, 11 (1922). — LEICOLA: Act. soc. Med. Fenn. **8**, Nr 3 (1926). — GREENWALD: J. biol. chem. **77**, 539 (1928). — WEISE, TROPP: Z. physiol. **178**, 125 (1928). — BECK, BECK: Z. Leb. **58**, 409 (1929). — SCAGLIERINI, PRATESI: Atti Linc. (6) **10**, 261 (1929). — Die Reaktion wird auch von N-Methylhydantoin gegeben: ACKERMANN: Z. Biol. **62**, 208 (1913).
¹¹ ACKERMANN: Z. Biol. **62**, 208 (1913). — SASAKI: Bioch. **114**, 63 (1921).

*Chlorzinkverbindung*¹. Aus konz. Lösungen bei Anwesenheit freier Mineralsäuren. Aus Salzsäure prismatische Krystalle, aus unreiner Lösung (Harn) büschel-, rosetten- oder pinselartig gruppierte, feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol.

*Pikrat*². Lange, seidenglänzende, sehr dünne, gelbe Nadeln, *F.* 212—213° (aus Wasser). Doppelsalz mit Kalumpikrat citronengelbe Nadeln oder dünne Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser³.

*Goldsalz*⁴. Gelber, kristalliner Niederschlag, *F.* 170—174° (aus Wasser oder Alkohol).

Trennung von Kreatin. Beim Erwärmen auf 60—70° mit 35proz. Natriumacetatlösung und 1% Essigsäure bleibt Kreatinin ungelöst⁵.

In heißem abs. Alkohol ist Kreatinin leicht löslich, Kreatin dagegen nicht⁶.

Bestimmung als Chlorzinksalz: SALKOWSKI: *Z. physiol.* **10**, 119 (1886).

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 566.

Colorimetrische Bestimmung mittels der JAFFÉschen Reaktion: FOLIN: *Z. physiol.* **41**, 223 (1904). — COOK: *Am. soc.* **31**, 673 (1909). — GILL, ALLISON, GRINDLEY: *Am. soc.* **31**, 1081 (1909). — ROSE: *J. biol. chem.* **12**, 73 (1912) — *J. Am. pharm. Ass.* **17**, 41 (1928). — SUDENDORF, LAHRMANN: *Z. Nahr.* **29**, 16 (1915). — BLAU: *J. biol. chem.* **48**, 105 (1921). — MÜLLER: *Mitt. Leb. Hyg.* **17**, 45 (1926). — RUPPIN: *D. Nahr. Rundsch.* **1930**, 59.

Mikrobestimmung. OCHOA, VALDECASAS: *J. biol. chem.* **87**, 351 (1929).

C ₄ H ₇ ON ₃ M. G. 113	
C	42,5%
H	6,2%
N	37,2%

245. Alanin.



Große, flächenreiche, sphenoidisch-hemiedrische Krystalle, *F.* 297° (u. Zers.) aus Wasser⁷. Schmeckt süß mit fadem Nachgeschmack⁷. l-Form Stäbchen oder dünne Prismen (aus Wasser durch Alkohol)^{8,9}. Die d,l-Form bildet rhombisch-bipyramidale Nadeln oder Säulen, *F.* 295° (korr.)¹⁰ aus Wasser¹¹.

Nachweis. *Ninhydrinreaktion:* *M.* 543. Anwendung für colorimetrische Bestimmung: RIFFART: *Bioch.* **131**, 78 (1922).

Isonitrilreaktion: *M.* 504. — WADEWITZ, RASSOW: *Z. ang.* **37**, 191 (1924).

Erhitzt man eine kleine Probe Alanin mit 3—4 ccm 10proz. Soda zum Sieden und gibt etwas *p*-Nitrobenzoylchlorid zu, so tritt dunkelblaurote Färbung auf¹².

*Benzoylalanin*⁹. Glänzende Platten, *F.* 150—151° (korr.), aktive Formen (aus Wasser). — *F.* 165—166° (korr.) d,l-Form (aus Wasser durch Alkohol).

*Furoylalanin*¹³. Sechseitige, glänzende Tafeln, *F.* 169° (aus viel Alkohol).

*β-Naphthalinsulfonylalanin*¹⁴. Papierfaserähnliche Aggregate, *F.* 152—153° (korr.).

¹ HEINTZ: *P.* **70**, 466 (1847); **74**, 125 (1849). — NEUBAUER: *A.* **137**, 300 (1866).

² JAFFÉ: *Z. physiol.* **10**, 398 (1886).

³ Anwendung des Pikrats zur Isolierung von Kreatinin: MICKO: *Z. Nahr.* **19**, 426 (1910).

⁴ WÖRNER, THELEN: *Z. physiol.* **27**, 1 (1898).

⁵ LUSTIG, FÜRST: *Bioch.* **215**, 286 (1929).

⁶ STUTZER: *Z. anal.* **31**, 503 (1892). ⁷ E. FISCHER: *B.* **39**, 463 (1906).

⁸ E. FISCHER, SKITA: *Z. physiol.* **33**, 185 (1901); **35**, 225 (1902).

⁹ E. FISCHER: *B.* **32**, 2454, 2457 (1899) — *Org. Synth. Coll. vol.* **1**, 21 (1932).

¹⁰ E. FISCHER, LEUCHS: *Ak. Berlin* **1902 VI**, 78.

¹¹ SCHMELCHER: *Z. Kr.* **20**, 127 (1892).

¹² WASER, BRAUCHLI: *Hel.* **7**, 757 (1924).

¹³ BAUM: *B.* **37**, 2957 (1904).

¹⁴ E. FISCHER, BERGELL: *B.* **35**, 3780 (1902).

*4-Nitrotoluol-2-sulfoanilin*¹. Wollige Nadeln, *F.* 96° (aus Wasser). Bariumsalz langgestreckte, atlasglänzende Prismen (aus Wasser).

*1-p-Nitrophenyl-4-methylhydantoinsäure*². Blaßgelbe Nadeln, *F.* 174° (aus 60proz. Alkohol).

*α-Naphthylisocyanatalanin*³. Nadelchen, *F.* 198° (aus verd. Alkohol).

*p-Nitrobenzylester*⁴. *F.* 228—230° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch Formoltitration: *M.* 378. Man arbeitet am besten mit Thymolphthalein⁵.

Nach ASCHMANIN⁶ wie bei Glykokoll *S.* 189. Die Methode liefert um 3—5% zu niedrige Werte.

Nach VAN SLYKE: *M.* 524.

Nach WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ⁷: *M.* 545. Mit 97proz. Alkohol. Resultate um 4% zu niedrig.

Konduktometrische Bestimmung: WIDMARK, LARSSON: *Bioch.* **140**, 284 (1923).

Trennung von Valin mittels Phosphorwolframsäure: LEVENE, VAN SLYKE: *J. biol. chem.* **16**, 103 (1914).

Von *Glykokoll*. Das alanin-N-carbonsaure Barium ist leicht löslich. SIEGFRIED: *B.* **39**, 400 (1906).

Fraktionierte Fällung der Pikrate: LEVENE, VAN SLYKE: *J. biol. chem.* **12**, 285 (1912).

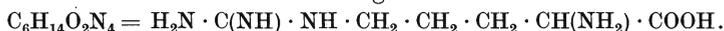
Mittels der Chlorcalciumverbindungen: PFEIFFER, WITTKA: *B.* **48**, 1041 (1915).

Durch Umwandlung in die Oxysäuren, deren Silbersalze mit Jod behandelt werden: HERZOG: *A.* **351**, 264 (1907).

Mikrochemischer Nachweis⁸. *Kupfersalz*. Einzelne oder sternförmig gruppierte, dünne Stäbchen. Sechsseitige Tafeln (Reagens von WERNER)⁹.

C ₃ H ₇ O ₂ N	M. G. 89
C	40,4%
H	7,8%
N	15,7%

246. Arginin.



Zu Rosetten gruppierte Tafeln und dünne Prismen¹⁰, *F.* 238° (u. Zers.)¹¹. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol¹⁰. Zieht Kohlensäure aus der Luft an^{10, 12}.

Nachweis. *Kupfersalz*¹³ mit 2 H₂O (d, l-Form). *F.* 226° (aus Wasser).

Mit *α-Naphthol*¹⁴ in Natronlauge und Hypochlorit Rotfärbung. — Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung: WEBER: *J. biol. chem.* **86**, 217 (1930); **88**, 353 (1930). — v. EULER, BURSTRÖM: *Z. physiol.* **215**, 48 (1933).

1 ccm einer 0,25proz. Lösung wird mit 0,5 ccm n-Kalilauge gemischt, mit Wasser auf 5 ccm verdünnt und 0,05 ccm 1proz. *Diacetyl*lösung¹⁵ zugesetzt.

¹ SIEGFRIED: *Z. physiol.* **43**, 70 (1904). ² VAN HOOGSTRAATEN: *Rec.* **51**, 429 (1932).

³ NEUBERG, MANASSE: *B.* **38**, 2363 (1905). — NEUBERG, ROSENBERG: *Bioch.* **5**, 456 (1907).

⁴ LYONS, REID: *Am. soc.* **39**, 1743 (1917).

⁵ SÖRENSEN: *Bioch.* **7**, 47 (1907); **25**, 1 (1910).

⁶ ASCHMANIN: *Arch. sc. biol. St. Pétersb.* **23**, 347 (1924).

⁷ WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ: *B.* **54**, 2988 (1921). ⁸ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 216.

⁹ WERNER: *Mik.* **1**, 34 (1923). ¹⁰ GULEWITSCH: *Z. physiol.* **27**, 184 (1899).

¹¹ VICKERY, LEAWORTH: *J. biol. chem.* **72**, 403 (1927).

¹² SCHULZE, STEIGER: *Z. physiol.* **11**, 47 (1887). ¹³ SCHENCK: *Z. physiol.* **43**, 72 (1904).

¹⁴ SAKAGUCHI: *J. Bioch. Japan* **5**, 13, 25, 133 (1925). — KLEIN, TAUBÖCK: *Bioch.* **251**, 10, 15 (1932). — JORPES, THORÉN: *Bioch. J.* **26**, 1504 (1932).

¹⁵ HARDEN, NORRIS: *J. physiol.* **42**, 322 (1911).

Violettrote Färbung, ohne Fluorescenz. Überschuß von Lauge und von Diacetyl ist zu vermeiden.

Chlorhydrat. *F.* 220° (korr.)¹.

*Dibenzoylarginin*². Nadeln oder Tafeln, *F.* 217—218° (aus viel Wasser).

*β-Naphthalinsulfonsäurederivat*¹. Krystallpulver, *F.* 87—88° (aus verd. Alkohol).

Pikrat^{3, 4, 5}. Pilzhutförmige Aggregate von langen, gelben, seidenglänzenden Nadeln. Mit 2 H₂O. *F.* 217—218° (u. Zers.) aus viel Wasser.

Flavianat^{6, 7}. *F.* 258—260°. Es lösen Wasser 0,0177%, n/200-Schwefelsäure 0,011%, 96proz. Alkohol 0,002%, n/50-Flaviansäure Spuren. Dient zur *quantitativen Bestimmung* des Arginins.

Pikrolonat^{5, 7}. Schwefelgelbe Nadeln, *F.* 225° (u. Zers.), 231°¹. Löslich in 1124 T. Wasser und 2885 T. 96proz. Alkohol. Kann auch zur Bestimmung des Arginins verwendet werden.

Bestimmung siehe oben.

Nach WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ (*M.* 545) in 97proz. Alkohol oder 80—85proz. Aceton: FOREMAN: *Bioch. J.* **14**, 451 (1920). — Mit alkoholischer n/10-Salzsäure in Aceton (100—200 ccm reines Aceton pro 10 ccm Wasser): LINDERSTREM, LANG: *Z. physiol.* **173**, 32 (1928).

Nach VAN SLYKE: *M.* 525 und *M.*₄ 562. — KOEHLER: *J. biol. chem.* **42**, 267 (1920). — HAMILTON, NEVENS, GRINDLEY: *J. biol. chem.* **48**, 249 (1921). — GORTNER, SANDSTROM: *Am. soc.* **47**, 1663 (1925). — PLIMMER, ROSEDALE: *Bioch. J.* **19**, 1020 (1926).

Trennung von Histidin⁸. Die einzelnen Silbersalze fallen in der Nähe des isoelektrischen Punktes (*p*_H 6,8—7,2 Histidin, 10—11 Arginin) aus.

C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₂	M. G. 174
C	41,4%
H	8,0%
N	32,2%

247. Valin.



Glänzende, vielfach sechseckige Blättchen (aus heißem Wasser durch abs. Alkohol), *F.* 315° (korr.). Im geschlossenen Röhrchen. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Schmeckt ganz schwach süß und gleichzeitig bitter⁹.

Nachweis. Ninhydrinreaktion. Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung: ABDERHALDEN, SCHMIDT: *Z. physiol.* **85**, 146 (1913). — HARDING, McLEAN: *J. biol. chem.* **20**, 217 (1915).

*Pikrolonat*¹⁰. *F.* 170—180° unscharf, aber ohne Zersetzung.

¹ RIESSER: *Z. physiol.* **49**, 220 (1906). ² GULEWITSCH: *Z. physiol.* **27**, 184 (1899).

³ VICKERY, LEAWORTH: *J. biol. chem.* **72**, 403 (1927).

⁴ SCHULZE, STEIGER: *Z. physiol.* **11**, 47 (1887).

⁵ KOSSEL, KUTSCHER: *Z. physiol.* **31**, 171 (1900). — KOSSEL: *Z. physiol.* **49**, 318 (1906). — WEISS: *Z. physiol.* **52**, 112 (1907). — VICKERY, LEAVENWORTH: *J. biol. chem.* **76**, 707 (1928).

⁶ KOSSEL, GROSS: *Z. physiol.* **135**, 167 (1924). — KOSSEL, STAUDT: *Z. physiol.* **156**, 270 (1926). — KOSSEL, CURTIUS: *Z. physiol.* **148**, 283 (1925). — VICKERY, LEAVENWORTH: *J. biol. chem.* **76**, 707 (1928). — TH. MEYER: *Diss. Wien* 1930. — MIKI: *Arb. Med. Fak. Okayama* **3**, 500 (1933).

⁷ STEUDEL: *Z. physiol.* **37**, 219 (1902); **44**, 157 (1905).

⁸ BRAND, SANDBERG: *Org. Synth.* **12**, 4 (1932). — Dasselbst auch über Benzylidenarginin.

⁹ SCHULZE, BARBIERI: *J. pr.* (2) **27**, 353 (1883). — SCHULZE, WINTERSTEIN: *Z. physiol.* **35**, 302 (1902). — E. FISCHER: *B.* **39**, 2325 (1906).

¹⁰ LEVENE, VAN SLYKE: *J. biol. chem.* **12**, 136 (1912).

*Phenylisocyanatvalin*¹. Mikroskopisch kleine Prismen, *F.* 147° (korr.) aus Wasser.

*Phenylisopropylhydantoin*¹. Dünne Prismen, *F.* 131—133° (korr.) aus Äther.

Trennung von Alanin: LEVENE, VAN SLYKE: *J. biol. chem.* **16**, 103 (1913).
Mit Phosphorwolframsäure.

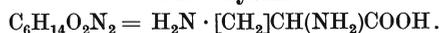
Bestimmung durch Formoltitration: *M.* 378.

Nach WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ: *M.* 545.

Nach VAN SLYKE: *M.* 525.

$C_5H_{11}O_2N$	M. G. 117
C	51,3%
H	9,4%
N	12,2%

248. Lysin.



Sirup. Liefert beim Erhitzen u. a. Pentamethylendiamin².

Nachweis. *Chlorhydrat*^{3, 4}. *F.* 193° (aus salzsäurehaltigem Wasser).

*Pikrat*⁵. Hellgelbe Nadeln, *F.* 230° (u. Zers.) aus Wasser. Zur Isolierung des Lysins geeignet⁶.

*Pikrolonat*⁷. *F.* 246—252° (aus Wasser). Leicht löslich.

*Dibenzoyllysin*⁸ (Lysursäure). Schief abgeschnittene, kleine Platten, *F.* 145 bis 146° (korr.) aus Aceton, dann Alkohol⁹.

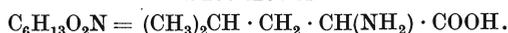
Phenylisocyanatlysin^{9, 10}. Dünne Nadeln, *F.* 183—184° (aus Alkohol).
Racemische Form *F.* 196° (korr.).

Bestimmung nach VAN SLYKE erfordert 1/2 Stunde. *M.* 525.

Nach WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ: *M.* 545.

$C_6H_{14}O_2N_2$	M. G. 146
C	49,3%
H	9,6%
N	19,2%

249. Leucin.



Glänzende, dünne Blättchen, *F.* 293—295° (u. Zers.). Bei raschem Erhitzen im geschlossenen Röhrchen¹¹. Aus verd. Alkohol. Schmeckt fade und schwach bitter, die d-Form ausgesprochen süß¹².

Nachweis. *Ninhydrinreaktion*¹³. Empfindlichkeit 1 : 25000. — Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung: RIFFART: *Bioch.* **131**, 78 (1922).

*Pikrolonat*¹⁴. *F.* 145—150°.

¹ E. FISCHER: *Aminosäuren II*, 60 (1923).

² NEUBERG, NEIMANN: *Z. physiol.* **45**, 118 (1905). — v. BRAUN: *B.* **42**, 844 (1909).

³ SIEGFRIED: *B.* **24**, 430 (1891).

⁴ ACKERMANN, KUTSCHER: *Z. Biol.* **57**, 359 (1911).

⁵ E. FISCHER, WEIGERT: *B.* **35**, 3775 (1902).

⁶ KOSSEL, KUTSCHER: *Z. Biol.* **25**, 527 (1898).

⁷ OTORI: *Z. physiol.* **43**, 315 (1905).

⁸ DRECHSEL: *B.* **28**, 3189 (1895). — WILDENOW: *Z. physiol.* **25**, 527 (1898).

⁹ E. FISCHER: *Aminosäuren I*, 233 (1906).

¹⁰ HERZOG: *Z. physiol.* **34**, 525 (1902).

¹¹ E. FISCHER: *B.* **33**, 2373 (1900).

¹² E. FISCHER, WARBURG: *B.* **38**, 4005 (1905).

¹³ ABDERHALDEN, SCHMIDT: *Z. physiol.* **85**, 143 (1913).

¹⁴ LEVENE, VAN SLYKE: *J. biol. chem.* **12**, 133 (1912).

Zum Nachweise durch die drei folgenden Derivate empfiehlt es sich, das Leucin zunächst durch 24stündiges Erhitzen mit 20 T. Wasser und 2—3 T. kryst., Barythydrat auf 170—175° zu racemisieren¹.

*dl-Benzoylsulfoleucin*². Derbe, schräg zugespitzte Prismen, *F.* 146° (korr.) aus Wasser oder Benzol-Ligroin. Silbersalz feine, meist kugelig vereinigte Nadelchen (aus Wasser).

*dl-Benzoylleucin*³. Rhombenähnliche Platten oder kurze, zu Drusen vereinigte Prismen, *F.* 137—141° (korr.) aus Wasser, oder aus Äther durch Ligroin. Aus organischen Lösungsmitteln meist in — häufig sechseckigen — Blättchen. Silbersalz lange Nadeln (aus Wasser).

*dl-Phenylisocyanatleucin*⁴. Nadeln (aus Wasser), flache Prismen oder glänzende Blättchen (aus Alkohol). Silbersalz Nadelchen, schwer löslich.

*1-p-Nitrophenyl-4-methylhydantoinsäure*⁵. Blaßgelbe Krystalle, *F.* 181° (aus 60proz. Alkohol).

Reaktion mit *p-Nitrobenzoylchlorid*: WASER, BRAUCHLI: *Hel.* 7, 757 (1924). Siehe S. 192.

*Uraminsäurereaktion*⁶. Man erhitzt einige Milligramm mit dem mehrfachen Gewicht Harnstoff und 1/2—2 ccm Wasser am Steigrohr 1/4—1 1/2 Stunden zum Sieden. Nach dem Erkalten säuert man vorsichtig an, worauf sich *Leucinursäure*, evtl. erst nach mehreren Stunden (evtl. impfen!), in langen Nadeln abscheidet. *F.* 205°

Die beiden aktiven Formen können als *Kupfersalze* getrennt werden. Das 1-Salz ist leicht löslich⁷. Fällung mit *Bleiacetat* und *Ammoniak* ermöglicht *Trennung von Valin*⁷.

Bestimmung nach VAN SLYKE: *M.* 525.

Nach WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ: *M.* 545.

Durch Formoltitration: *M.* 378.

Mikrochemischer Nachweis⁸. Sternchen, Platten (Sublimat). *Kupfersalz* Kugeln, aus blauen, verfilzten Nadelchen. (Entsteht langsam.)

C ₆ H ₁₃ O ₂ N	M. G. 131
C	55,0%
H	9,9%
N	10,7%

250. Asparaginsäure.



Rhombisch-bisphenoidische Blättchen oder Säulen⁹, *F.* 270—271° (geschlossenes Röhrchen, vorgewärmtes Bad¹⁰) aus Wasser. Schmeckt stark sauer¹¹.

Nachweis. Geht durch *salpetrige Säure* in Äpfelsäure über¹².

Ninhydrinreaktion: RIFFART: *Bioch.* 131, 78 (1922).

*Kupfersalz*¹³ mit 4 1/2 H₂O. Hellblaue, lange, zu Garben verwachsene, feine Nadeln. Verliert über Schwefelsäure 1 1/2 H₂O. Wird bei 150° wasserfrei.

¹ E. FISCHER: *B.* 39, 593 (1906).

² E. FISCHER: *Aminosäuren* II, 128 (1906).

³ E. FISCHER: *Aminosäuren* I, 121 (1906).

⁴ E. FISCHER: *Aminosäuren* I, 129 (1906).

⁵ VAN HOOGSTRATEN: *Rec.* 51, 429 (1932).

⁶ LIPPICH: *Bioch.* 1, 380 (1906) — *Z. physiol.* 90, 124 (1914).

⁷ LEVENE, VAN SLYKE: *Bioch.* 13, 440 (1908) — *J. biol. chem.* 6, 391, 419 (1909).

⁸ WERNER: *Hel.* 1, 44 (1923).

⁹ GRATTAROLA: *Z. Kr.* 20, 619 (1892).

¹⁰ MICHAEL: *B.* 28, 1632 (1895).

¹¹ E. FISCHER: *B.* 35, 2662 (1902).

¹² WALDEN: *B.* 28, 2772 (1895). — MARSHALL: *Soc.* 69, 1023 (1896).

¹³ RITTHAUSEN: *J. pr.* (1) 107, 229 (1869). — CURTIUS, KOCH: *J. pr.* (2) 38, 486 (1888). — ABDERHALDEN, KAUTZSCH: *Z. physiol.* 64, 459 (1910).

*Silbersalz*¹. *F.* 216—217° (u. Zers.) aus Wasser durch Alkohol.

*Calciumsalz*² wird in genügend konz. Lösung quantitativ durch Alkohol gefällt.

*Phosphorwolframat*³. Mikroskopisch kleine, abgestumpfte Oktaeder (aus Wasser).

*Benzoylderivat*⁴. Lange, schmale Blättchen, *F.* 184—185° (korr.) aus Wasser.

Trennung von Leucin⁵. Man neutralisiert die salzsaure Lösung mit $\frac{1}{2}$ -Natronlauge gegen Lackmus und engt ein. Leucin krystallisiert aus.

Von *Glutaminsäure*⁶. Glutaminsaures Zink ist schwer, asparaginsaures Zink leicht löslich in Wasser. Glutaminsäurechlorhydrat ist schwer löslich in starker Salzsäure.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁶.

Nach VAN SLYKE: *M.* 525.

Als *Bariumsalz der Carbaminsäure*: *M.* 544.

Konduktometrische Titration: WIDMARK, LARSSON: *Bioch.* **140**, 284 (1923).

Mikrochemischer Nachweis⁷. Dendritisch verzweigte Nadelaggregate. Nicht sublimierbar.

Kupfersalz. Blaue Nadelsterne, langsam entstehend.

C ₄ H ₇ O ₄ N	M. G. 133
C	36,1 %
H	5,2 %
N	10,5 %

251. Asparagin.



Große, rhombisch-bisphenoidische Krystalle⁸ (aus Wasser) mit 1 H₂O, das bei 100° entweicht⁹. *F.* 234—235° (u. Zers.), zugeschmolzenes Röhrchen, vorgewärmtes Bad, sonst schon bei 226—227°¹⁰. Geschmacklos.

Nachweis. Gibt *Pyrrrolreaktion* beim Erhitzen, ohne Zinkstaub¹¹.

Ninhydrinreaktion: HARDING, McLEAN: *J. biol. chem.* **20**, 217 (1915). — ABDERHALDEN, SCHMIDT: *Z. physiol.* **85**, 146 (1913).

Carbaminoreaktion: *M.* 544. Ausbeute 90°.

Reaktion von WÄSER, BRAUCHLI S. 192.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

Durch Abspaltung von Ammoniak: *M.* 576¹².

Nach VAN SLYKE. Reagiert nur mit einer Aminogruppe. *M.* 525.

Konduktometrische Titration: WIDMARK, LARSSON: *Bioch.* **140**, 284 (1923).

Mikrochemischer Nachweis¹³. Zumeist Rauten, spitzer Winkel 51°. Nicht sublimierbar. Nach WERNER⁷ Rhomben und Prismen.

¹ DESSAIGNES: *A.* **83**, 83 (1852). — ABDERHALDEN, KAUTZSCH: *Z. physiol.* **78**, 123 (1912).

² FOREMAN: *Bioch. J.* **9**, 463 (1914).

³ BARBER: *M.* **27**, 396 (1906). — LEVENE, BEATTY: *Z. physiol.* **47**, 150 (1906). — DRUMMONT: *Bioch. J.* **12**, 22 (1918).

⁴ E. FISCHER: *Aminosäuren I*, 96 (1906).

⁵ OSBORNE, LIDDLE: *Am. J. Physiol.* **26**, 420 (1910).

⁶ E. FISCHER: *Aminosäuren I*, 68, 99 (1906).

⁷ WERNER: *Helv.* **1**, 45 (1923).

⁸ PASTEUR: *A. ch.* (3) **31**, 72 (1851). — FREUNDLER: *C. r.* **105**, 657 (1897).

⁹ SCHULZE, BOSSHARD: *Z. physiol.* **9**, 425 (1885).

¹⁰ MICHAEL: *B.* **28**, 1632 (1895).

¹¹ NEUBERG: *Salkowski-F.* 271 (1904).

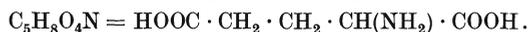
¹² SACHSE: *J. pr.* (2) **6**, 119 (1872). — SCHULZE: *Z. anal.* **21**, 1 (1882) — *B. d. bot. Ges.* **25**, 213 (1907). — BOSSHARD: *J. pr.* (2) **22**, 329 (1883). — VAN ECK: *Ph. Week.* **62**, 365 (1925).

¹³ BEHRENS, KLEY: *Org. Mik. An.* 361 (1922). — TUNMANN-ROSENTHALER: *Pflanzenmikrochemie* 280 (1931).

Kupfersalz. Lebhaft polarisierende Rauten und schiefwinklige Prismen. Die zahlreichen Durchkreuzungszwillinge bilden unvollkommene Rechtecke. Auslöschungswinkel 35°. In Glycerin Sternchen und Rosetten, *schnell* entstehend¹.
*Phosphorwolframat*². Farblose Tetraeder.

C ₄ H ₈ O ₃ N ₂	M. G. 132
C	36,4%
H	6,0%
N	21,2%

252. Glutaminsäure.



Rhombisch-bisphenoidische Blättchen oder Oktaeder und Tetraeder (aus Wasser)³. *F.* 224—225° (korr.) u. Zers.⁴. Schmeckt nur schwach sauer⁵. Beim Erhitzen auf 150° entsteht *l*-Pyrolidoncarbonsäure⁶. Dicke Kristalle, *F.* 162° (aus Wasser).

Nachweis. *Ninhydrinreaktion*. Dient zur Unterscheidung von Pyrolidoncarbonsäure^{7, 8}.

*Zinksalz*⁹ mit 2 H₂O, das bei 150° entweicht. Glänzende Säulen oder feine Nadeln. In heißem Wasser schwer löslich (Unterschied von Asparaginsäure).

*Bariumsalz*¹⁰ mit 6 H₂O. Wavellitartige Nadelgruppen.

*Chlorhydrat*¹¹. Rhombisch-bisphenoidische Tafeln (aus 95proz. Alkohol), *F.* 202° (u. Zers.). Sehr schwer löslich in Salzsäure. Dient zur Abscheidung und Trennung von Betain, Glykokoll und Asparaginsäure. — Reinigung von Oxyglutaminsäure: ENGELAND: *Z. physiol.* **120**, 136 (1922).

dl-Benzoylglutaminsäure⁶ (siehe S. 196). Lange, schmale, öfters kugelig verwachsene Blättchen mit 1 H₂O, das bei 80° im Vakuum rasch entweicht. *F.* 155 bis 157° (korr.) aus Wasser.

*4-Nitrotoluol-2-sulfolglutaminsäure*¹². Zentimeterlange, äußerst feine Nadeln, oft Drusen, *F.* 160—161° (korr.) aus Wasser. Bariumsalz Prismen (Drusen) aus Wasser.

Bestimmung durch Titration: FELIX, MÜLLER: *Z. physiol.* **171**, 4 (1927). — Konduktometrische Titration: WIDMARK, LARSSON: *Bioch.* **140**, 284 (1923).

Nach VAN SLYKE: *M.* 524. — Einfluß von Prolin und Tryptophan: GORTNER, SANDSTROM: *Am. soc.* **47**, 1663 (1925).

Nach WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ: *M.* 545.

Mikrochemischer Nachweis¹³. Rhomben und Skeletformen (Sublimat).

Kupfersalz. Kleine, blaue Nadelkugeln, sehr langsam entstehend.

C ₅ H ₈ O ₄ N	M. G. 147
C	40,8%
H	6,1%
N	9,5%

¹ WERNER: *Hel.* **1**, 45 (1923). ² WERNER: *Mik.* **1**, 44 (1923).

³ VOM RATH: *J. pr.* (1) **107**, 234 (1869). — OELSBEKE: *B.* **17**, 1725 (1884).

⁴ ABDERHALDEN, KAUTZSCH: *Z. physiol.* **64**, 450 (1910).

⁵ V. Meyer, Jacobson I, **2**, 784 (1913). ⁶ MENOZZI, APPIANI: *G.* **24 I**, 373 (1894).

⁷ ABDERHALDEN, WEIL: *Z. physiol.* **74**, 445 (1911).

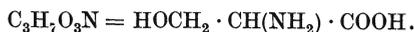
⁸ Mit Jodäthyl läßt sich nur das Silbersalz der Pyrolidoncarbonsäure verestern, dagegen wird nur Glutaminsäure durch Mercuriacetat gefällt. ABDERHALDEN, KAUTZSCH, WEIL: *Z. physiol.* **74**, 445 (1911); **78**, 333 (1912). ⁹ KUTSCHER: *Z. physiol.* **38**, 117 (1903).

¹⁰ HABERMANN: *A.* **179**, 251 (1875). — Zur Bestimmung neben Asparaginsäure: JONES, MÖLLER: *J. biol. chem.* **79**, 297 (1928).

¹¹ BECKE: *Z. Kr.* **5**, 366 (1881). — KAPTANOVA: *Abh. Böhm. Ak.* **1915**, 8. — STOLTZENBERG: *B.* **45**, 2248 (1912). — THOMAS, CHABAS: *C. r.* **170**, 1622 (1920).

¹² SIEGFRIED: *Z. physiol.* **43**, 70 (1904). ¹³ WERNER: *Hel.* **1**, 44 (1923).

253. Serin.



Monoklin-prismatische Blättchen¹ oder sechsseitige Tafeln², *F.* 246° (u. Zers., korr.) aus Wasser². Schmeckt stark süß^{2, 3}. Der Ester ist in Petroläther unlöslich (Anwendung zur Isolierung)⁴.

Nachweis. *β-Naphthalinsulfoserin*⁵. Aus Wasser öfters mit 3 H₂O, das bei 80° entweicht. Aus Alkohol wasserfreie, winzige Nadelchen, *F.* 214° (korr.). In kaltem Alkohol wenig löslich (Anwendung zur Isolierung und Trennung von anderen Aminosäuren).

*Pikrolonat*⁶. *F.* 265° (u. Zers.).

*Chloracetylserin*⁷. *F.* 122—123° (korr.) aus Essigester durch Ligroin.

*p-Nitrobenzoylserin*⁸. Hellgelbe, kleine, dünne Nadeln (aus Wasser), mikroskopische, meist sechsseitige Plättchen (aus Essigester), *F.* 206—207° (u. Zers., korr.).

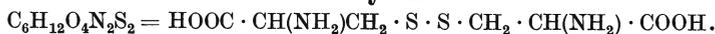
Bestimmung durch Formoltitration: *M.* 378. Gibt gute Resultate⁹.

Nach WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ: *M.* 545.

Nach VAN SLYKE: *M.* 524.

C ₃ H ₇ O ₃ N	M. G. 105
C	34,3%
H	6,7%
N	13,3%

254. Cystin.



Sechsstellige, hexagonale¹⁰ Tafelchen¹¹ (aus salzsäurehaltigem Wasser), rechteckige Prismen oder flächenreichere Krystalle (aus Ammoniak durch Fälln mit Essigsäure)¹². Zersetzt sich gegen 258—261°¹³. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in starken Säuren und (leicht) in Alkalien¹⁴.

Nachweis. Beim Erwärmen mit alkalischer *Bleilösung* tritt Schwarzfärbung ein^{15, 16}.

Die essigseure Cystinlösung wird mit *Mercuriacetat* gefällt. Diese Reaktion kann zu quantitativen Bestimmungen dienen. Ein Gemisch von Sublimat und Natriumacetat zu benutzen ist nicht statthaft, weil sonst die Fällung chlorhaltig ist^{15, 17}.

*Phosphorwolframsäure*¹⁸ fällt zu 97%.

Kupfersalz^{13, 19}. Man läßt am besten die schwach schwefelsaure Cystinlösung

-
- ¹ STOOP: *A.* **337**, 257 (1904). ² E. FISCHER, LEUCHS: *B.* **35**, 3792 (1902).
³ E. FISCHER: *B.* **35**, 2662 (1902).
⁴ E. FISCHER, DÖRPINGHAUS: *Z. physiol.* **36**, 472 (1902). — E. FISCHER: *Z. physiol.* **39**, 156 (1903).
⁵ E. FISCHER, BERGELL: *B.* **35**, 3784 (1902). — E. FISCHER: *B.* **39**, 597 (1906).
⁶ LEVENE, VAN SLYKE: *J. biol. chem.* **12**, 136 (1912).
⁷ E. FISCHER, ROESNER: *A.* **375**, 200 (1910). ⁸ E. FISCHER, JACOBS: *B.* **39**, 294 (1906).
⁹ SÖRENSEN: *Bioch.* **7**, 74 (1908). — JODIDI: *Am. soc.* **48**, 752 (1926).
¹⁰ BRUN: *Z. Kr.* **34**, 630 (1901).
¹¹ Über nadelförmiges Cystin (aus Steinen): NEUBERG, MAYER: *Z. physiol.* **44**, 472 (1905).
¹² E. FISCHER, RASKE: *B.* **41**, 897 (1908).
¹³ NEUBERG, MAYER: *Z. physiol.* **44**, 486, 502 (1905).
¹⁴ WOLLASTON: *A. ch.* (1) **76**, 25 (1811). — LASSAIGNE: *A. ch.* (2) **23**, 331 (1822).
¹⁵ STADTHAGEN: *Z. physiol.* **9**, 131 (1885). — NIEMANN: *A.* **187**, 105 (1877). — MÖRNER: *B. ges. Physiol.* **18**, 507 (1923).
¹⁶ SUTER: *Z. physiol.* **20**, 562, 567 (1895). ¹⁷ NEUBERG, KERB: *Bioch.* **40**, 509 (1912).
¹⁸ PLIMMER, LOWNDES: *Bioch. J.* **21**, 247 (1927).
¹⁹ VICKERY, LEAVENWORTH: *J. biol. chem.* **83**, 523 (1929).

$\frac{1}{2}$ Stunde mit 6 T. Kupferhydroxyd kochen und filtriert nach einer weiteren halben Stunde stehen. Siehe unten.

Dibenzoylderivat^{1,2}. Dendritisch verzweigte Nadeln, *F.* 182—184° (korr.) aus Wasser oder 60proz. Alkohol.

*Phenylhydantoinsäure*³. *F.* 160° (korr.) aus Äther oder aus Alkohol durch Wasser.

*Hydantoin*³. *F.* 117° (aus Alkohol). Zur quantitativen Bestimmung verwendbar.

β -*Naphthalinsulfocystin*⁴. Flache, zum Teil verbogene Nadeln, *F.* 215° (u. Zers.) aus abs. Alkohol.

*Benzylcystin*⁵. Glänzende, leucinähnliche Blättchen, *F.* 226—228° (korr.) aus Wasser.

Colorimetrischer Nachweis mit β -*Naphthochinon*: HUNTER, EAGLES: *J. biol. chem.* **72**, 167 (1927).

Bestimmung durch *Formoltitration* ist auf 1% genau⁶.

Durch *Reduktion* zu *Cystein*, das mit Kaliumjodat titriert wird. Andere Aminosäuren reagieren nach der Behandlung mit naszierendem Wasserstoff nicht mit Kaliumjodat. OKUDA: *J. Biol.* **5**, 217 (1925) — *Proc. Ac. Tokyo* **3**, 287 (1927). — TERUUCHI, OKABE: *J. Bioch.* **8**, 459 (1928). — Siehe ferner SHINOHARA: *J. biol. chem.* **96**, 285 (1932). — VICKERY, WHITE: *J. biol. chem.* **99**, 701 (1933).

Durch *Oxydation* zu *Cysteinsäure* mit *Brom*⁶. Die saure Lösung wird in Gegenwart von Bromnatrium mit $\frac{n}{20}$ -Kaliumbromat titriert. 1 Mol Cystin verbraucht 10 Atome Brom. 1 ccm Bromatlösung = 0,00721 g Cystin.

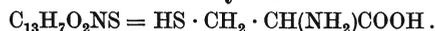
Mikrochemischer Nachweis. Sphärite. Nicht sublimierbar⁷. *Chlorhydrat*⁸. Prismatische Nadeln. Wird durch Wasser sehr rasch zu den hexagonalen Platten des Cystins hydrolysiert.

Kupfersalz^{9,10}. Stark lichtbrechende, hellgraublau Kugeln aus Nadeln, sechsseitige Täfelchen oder lange Nadeln. Aus Glycerin Schollen, oft nur in der Aufsicht blau, in der Durchsicht braun, sehr schnell entstehend⁷.

Mikrobestimmung mit Phosphorwolframsäure: MARENZI: *C. r. soc. biol.* **104**, 405 (1930).

$C_6H_{12}O_4N_2S_2$	M. G. 240
C	30,0%
H	5,0%
N	1,1%
S	26,7%

255. Cystein.



Krystallpulver. In Wasser, Ammoniak und Essigsäure ziemlich leicht löslich. Die wässrige Lösung oxydiert sich schon an der Luft zu Cystin¹¹.

¹ Über nadelförmiges Cystin (aus Steinen): NEUBERG, MEYER: *Z. physiol.* **44**, 472 (1905).

² BAUMANN: *Z. physiol.* **12**, 254 (1888) — *B.* **21**, 2750 (1888). — UDRÁNSKY, BAUMANN: *Z. physiol.* **13**, 564 (1889).

³ PATTEN: *Z. physiol.* **39**, 350 (1903). — LÖWY, NEUBERG: *Z. physiol.* **40**, 347 (1904).

⁴ ABDERHALDEN: *Z. physiol.* **38**, 558 (1903).

⁵ NEUBERG, MAYER: *Z. physiol.* **44**, 486, 502 (1905).

⁶ JODIDI: *Am. soc.* **48**, 752 (1926). — Wasserstoffsperoxyd: SCHÖBERL: *Z. physiol.* **216**, 197 (1933).

⁷ WERNER: *Hel.* **1**, 45 (1923). ⁸ DENIGÈS: *J. soc. Pharm. Bordeaux* **58**, 8 (1920).

⁹ VICKERY, LEAVENWORTH: *J. biol. chem.* **83**, 523 (1929).

¹⁰ MAUTHNER: *Z. Biol.* **42**, 176 (1901). — EMBDEN: *Z. physiol.* **32**, 98 (1901).

¹¹ BAUMANN: *Z. physiol.* **8**, 303 (1884). — MATHEWS, WALKER: *J. biol. chem.* **6**, 21, 29 (1909).

Nachweis. *Thioglykolsäurereaktion*¹. In *ammoniakalischer* Lösung mit Eisenchloridlösung (ca. $\frac{1}{10}$ % Eisen) dunkelrote, ins Violette ziehende Färbung. Die *neutrale* Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend indigoblau gefärbt^{2, 3}. Das Chlorhydrat gibt in Gegenwart einer Spur Eisenchlorid mit Dimethyl-p-phenyldiaminchlorhydrat beim Erhitzen beständige, tiefblaue Färbung⁴.

Beim Kochen mit *alkalischer Bleilösung*⁵ wird die Hälfte des Schwefels als Bleisulfid abgegeben⁵.

Nitroprussidnatrium^{1, 3} und Alkali: stark purpurrote, unbeständige Färbung^{1, 3}. Anwendung für eine colorimetrische Bestimmungsmethode: ABDERHALDEN, WERTHEIMER: Pflüg. 198, 122 (1923).

Naphthochinon und *o-Benzochinon*⁶ (in Chloroform) geben beim Schütteln mit wässriger Cysteinlösung gelbe, dann tiefrote Färbung. Die wässrige Schicht bleibt farblos⁶. Ebenso gibt *1,2-naphthochinon-4-sulfosaures Natrium* mit salzsaurem Cystein Rotfärbung (Unterschied von Cystin)⁷.

Bestimmung durch *Formoltitration* (M. 378) gibt genaue Resultate. JODIDI: Am. soc. 48, 751 (1926).

Nach OKUDA⁸. 10 ccm einer Lösung von Cystein in 10proz. Salzsäure oder Schwefelsäure werden mit 10 ccm einer 20proz. Bromnatriumlösung versetzt und mit $\frac{n}{20}$ -Kaliumbromat (8,35 g KBrO₃ auf 1000 ccm) auf schwach gelb titriert. Die Farbe muß 5 Minuten beständig sein. 1 ccm $\frac{n}{20}$ -Kaliumbromat entspricht 0,00606 g Cystein.

Die Methode versagt bei Anwesenheit von Cystin, Tyrosin, Histidin oder Tryptophan. Dagegen reagiert bei geeigneten Bedingungen *mit Jod* nur Cystein. Resultate abhängig von der Temperatur. Man kontrolliert mit einer Standardlösung. Die Probe, 0,005—0,05 g Cystein enthaltend, wird in 20 ccm reiner, genau 2proz. Salzsäure gelöst, mit 5 ccm 5proz. Jodkaliumlösung und 5 ccm genau 4proz. Salzsäure versetzt, mit $\frac{n}{300}$ -Kaliumjodat auf schwach gelb titriert und sofort die Temperatur der Lösung abgelesen. Bei 17,5° berechnet sich das Resultat:

$$\frac{0,01 \times \text{ccm KJO}_3}{4,65} = \text{g Cystein in 20 ccm.}$$

Potentiometrische Bestimmung, auch von Cystin: YAMAZAKI: J. Bioch. 12, 207 (1930).

C ₁₃ H ₇ O ₂ NS M. G. 121	
C	29,7%
H	5,8%
N	11,6%
S	26,5%

¹ ARNOLD: Z. physiol. 70, 317 (1911). — HARRIS: Bioch. J. 16, 739 (1922). — ANDREASEN: M. 49, 131 (1928).

² BAUMANN: Z. physiol. 8, 303 (1884). — MATHEWS, WALKER: J. biol. chem. 6, 21, 29 (1909).

³ MÖRNER: Z. physiol. 28, 611 (1889).

⁴ FLEMING: Bioch. J. 24, 965 (1930).

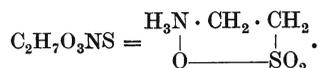
⁵ SUTER: Z. physiol. 20, 568 (1895). — SCHULZ: Z. physiol. 25, 16 (1898). — MÖRNER: Z. physiol. 34, 210, 212 (1902).

⁶ DYER, BAUDISCH: J. biol. chem. 95, 483 (1932); 99, 485 (1933).

⁷ SULLIVAN, Publ. Health Rep. 41, 1030 (1926); 44, 1421 (1929).

⁸ OKUDA: J. coll. agr. Tokyo 7, 69 (1925) — J. Bioch. 5, 201 (1925).

256. Taurin.



Große, 4—6seitige, monoklin-prismatische Säulen¹ (aus 50proz. Alkohol²). Schmilzt oberhalb 240° u. Zers.³. Löslich bei 12° in 15,5 T. Wasser⁴. Unlöslich in abs. Alkohol⁴. Reagiert neutral³.

Nachweis. Gibt intensive *Ninhydrinreaktion*⁵.

Mit *Phenol* und *Hypochlorit* intensive Blaufärbung⁶.

Mercurisalz^{7, 8}. Man kocht die Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Pulver, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

*β-Naphthalinsulfoaminoäthansulfosaures Natrium*⁹. Aus 85proz. Alkohol bis 1 cm lange, flache und spitze Blätter, die getrocknet schönen Perlmutterglanz zeigen.

*Phenylisocyanattaurin*¹⁰. Kleine Nadelchen, *F.* 175° (u. Zers.) aus Wasser.

*β-Ureidoäthan-α-sulfosäure*¹¹. Man kocht mit Harnstoff und Barytwasser. Große, glänzende, prismatische Krystalle (aus 60—70proz. Alkohol). Silbersalz lange Nadeln (aus Wasser).

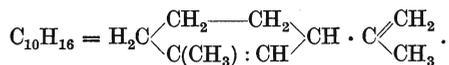
Umwandlung in *Glyoxal-p-nitrophenylosazon*¹². 10 g Taurin wurden unter Zusatz von 0,1 g Ferrosulfat und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in 250 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm 30proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt. Nach 3tägigem Stehen bei Zimmertemperatur, wobei Entwicklung von Sauerstoff und Kohlensäure eintritt, wird die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Wasserstoffsperoxyd verbraucht ist und die Chromsäureprobe negativ ausfällt.

Man erwärmt mit einer essigsäuren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin und festem Natriumacetat auf dem Wasserbade. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag in Pyridin gelöst, mit Essigsäure gefällt und dies wiederholt, bis ein violettrottes Krystallpulver erhalten wird, das gegen 300° schmilzt.

Bestimmung durch Formoltitration: BUGLIA, COSTANTINO: *Z. physiol.* 82, 452 (1912).

$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$	M. G. 125
C	19,1%
H	5,6%
N	11,2%
S	25,6%

257. Silvestren.



Nach frischem Fichtenholz und Citronenöl riechende Flüssigkeit, *Kp.* 178 bis 182°¹³.

¹ GROTH: *Ch. Kr.* 3, 125 (1910).

² SCHÖBERL: *Z. physiol.* 216, 200 (1933).

³ DITTRICH: *J. pr.* (2) 18, 77 (1878). — V. Meyer, Jacobson I 2, 281 (1913).

⁴ TIEDEMANN, GMELIN: *A. ph.* 9, 329 (1822).

⁵ NEUBERG: *Bioch.* 56, 502 (1913).

⁶ THOMAS: *Bull.* (4) 11, 798 (1912).

⁷ LANG: *B.* 9, 853 (1876).

⁸ KUTSCHER: *Z. physiol.* 38, 120 (1903).

⁹ BERGELL: *Z. physiol.* 97, 260 (1916).

¹⁰ PAAL, ZITTELMANN: *B.* 36, 3343 (1903). — Meist 4eckige Blättchen, *F.* 195° (u. Zers.) aus Eisessig².

¹¹ LIPPICH: *B.* 41, 2968 (1908).

¹² MANDEL, NEUBERG: *Bioch.* 71, 183 (1915).

¹³ Gildemeister, Hoffmann I, 329 (1928).

Nachweis. Die Lösung in *Essigsäureanhydrid* wird durch einen Tropfen konz. Schwefel- oder Salpetersäure tiefblau. (Die anderen Terpene färben gelbrot bis rot^{1,2}.)

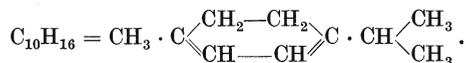
Dichlorhydrat^{2,3}. Lange, dünne, monoklin sphenoidische Tafeln (aus Alkohol oder Ligroin), Nadeln (aus Äther), *F.* 72°. In Äther und Ligroin viel schwerer löslich als das Dipentenderivat.

*Dibromhydrat*². Tafelförmige, monosymmetrische Krystalle, *F.* 72° (aus Ligroin).

*Tetrabromid*². Monoklin-sphenoidische Tafeln, *F.* 135—136° (aus Essigester und Äther). Bei Gegenwart anderer Kohlenwasserstoffe schwer krystallisierbar.

*α-Silveterpin*⁴. Das Dichlorhydrat wird mit der gleichen Menge heißer 2proz. Kalilauge unter Warmhalten 5 Stunden geschüttelt, mit Wasserdampf das mit-entstandene Silveterpineol entfernt, evtl. (falls das Produkt noch chlorhaltig ist) diese Operationen wiederholt. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wird mit Chloroform extrahiert, letzteres abdestilliert, der Rückstand aus Benzollösung mit Ligroin gefällt und aus Essigester umkrystallisiert. *F.* 137—138°. Sehr leicht sublimierbar.

258. α-Terpinen.



Citronenartig riechende Flüssigkeit⁵, *Kp.*_{13,5} 65,4—66°⁶. Verharzt sehr schnell⁷.

Nachweis. *Dichlorhydrat*⁸. *F.* 52° (aus Methylalkohol).

*Dibromhydrat*⁹. Tafeln, *F.* 58—59° (aus Methylalkohol oder Eisessig).

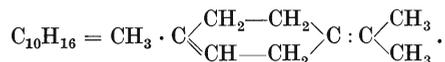
*Dijodhydrat*⁹. *F.* 76° (aus Methylalkohol).

Die Halogenwasserstoffverbindungen können von den Dipentenderivaten durch Mischungsschmelzpunkte unterschieden werden.

Nitrosit^{9,10}. *F.* 155° (aus Alkohol oder Aceton).

Bei Anwesenheit größerer Mengen *γ*-Terpinen kann die Nitrositbildung ausbleiben. Man oxydiert in diesem Falle^{10,11} mit alkalischem Permanganat zu *α-α'*-Dioxy-*α*-methyl-*α'*-isopropyladipinsäure, *F.* 189°¹² (aus Wasser), und weiter zu Dimethylacetylaceton. Dioxim *F.* 137°, Semicarbazon *F.* 201—202°.

259. Terpinolen.



Kp. 184°¹³. Bei der Oxydation mit verd. Permanganat in der Kälte entsteht Terpinolenerythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4 + H_2O$, *F.* 148—150°¹⁴.

¹ Gildemeister, Hoffmann I, 329 (1928).

² WALLACH: A. **329**, 27 (1887).

³ ATTERBERG: B. **10**, 1206 (1877).

⁴ WALLACH: A. **357**, 72 (1907). — HAWORTH, PERKIN, WALLACH: A. **399**, 160 (1913).

⁵ HARRIES, MAJIMA: B. **41**, 2526 (1908).

⁶ ROTH, AUWERS: A. **407**, 157 (1915).

⁷ WALLACH: A. **230**, 260 (1885).

⁸ SEMMLER: B. **39**, 4420 (1906). — WALLACH: B. **40**, 588 (1907).

⁹ WALLACH: A. **350**, 145 (1906).

¹⁰ Gildemeister, Hoffmann I, 332 (1928).

¹¹ WALLACH: A. **362**, 296 (1908). — GILDEMEISTER, MÜLLER: Wallach-F. 443 (1909).

¹² HENRY, PAGET: Soc. **119**, 1714 (1921); **123**, 1878 (1923).

¹³ HAWORTH, PERKIN, WALLACH: A. **399**, 159 (1913).

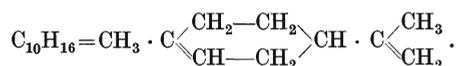
¹⁴ WALLACH: A. **368**, 10 (1909).

*Dibromid*¹. Lange Prismen, *F.* 69—70° (aus Äther-Alkohol).

*Tetrabromid*². Monokline, prismatische Tafeln, die beim Aufbewahren porzellanartig werden, *F.* 116° (aus Äther).

C ₁₀ H ₁₆	M. G. 136
C	88,2%
H	11,8%

260. Limonen.



Angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit³, *Kp.*₇₆₁ 177,6—178,0°⁴.

Nachweis. *Tetrabromid*. Glattflächige, weiche, biegsame, rhombisch-bisphenoidische Tafeln, *F.* 104,5°⁵.

*α-Nitrosochlorid*³. Wasserhelle, glasglänzende, scharf ausgebildete, monoklin-sphenoidische Krystalle, *F.* 103—104° (aus Äther-Methylalkohol).

*Nitrolpiperidine*⁶. *α-Piperidid* *F.* 94° (aus Alkohol). Rhombisch. In Ligroin zerfließlich. — *β-Piperidid* *F.* 110—111° (aus Petroläther). Monosymmetrisch, meist Zwillinge.

*Nitrolanilide*⁶. *α-Anilid*. Harte Krystalle, *F.* 112—113° (aus schwach verd. Methylalkohol). — *β-Anilid*. Wollige, verfilzte Nadeln, *F.* 153—154° (aus Alkohol durch Wasser). — *α-Nitrolbenzylamin*. Harte Nadeln, *F.* 93° (aus Alkohol). Das Nitrat ist sehr schwer löslich in Wasser.

*Carvoxim*⁶. Durch Kochen des Nitrosochlorids mit alkoholischer Lauge. Platten, *F.* 72° (aus Alkohol).

Bestimmung wie Pinen S. 205.

261. Dipenten (dl-Limonen).

Die physikalischen Eigenschaften sind die des Limonens.

Aus Gemengen von Limonen und Dipenten pflegen sich die Dipentenderivate zuerst auszuscheiden⁷.

Nachweis. *Nitrolanilid*⁸. *F.* 125—126° (aus Alkohol).

*Nitrolbenzylamin*⁸. Monosymmetrische, schön ausgebildete Tafeln, *F.* 109 bis 110° (aus verd. Alkohol).

Dichlorhydrat^{8,9}. Tafeln, *F.* 50—51° (aus Alkohol durch Wasser). Riecht campherartig. Sehr flüchtig.

Dibromhydrat^{8,10}. Seidenglänzende Blätter oder rhombische Tafeln, *F.* 64° (aus abs. Alkohol).

*Tetrabromid*⁵. Die Krystalle sind in der Vertikalzone schilffartig gestreift und auffallend spröde, *F.* 125—126° (aus Äther).

¹ BAEYER: B. **27**, 447 (1894).

² WALLACH: A. **227**, 283 (1885); **230**, 264 (1885); **239**, 23 (1887).

³ Gildemeister, Hoffmann I, 319 (1928).

⁴ AUWERS, ROTH, EISENLOHR: A. **336**, 43 (1904).

⁵ WALLACH: A. **227**, 279 (1885); **239**, 3 (1887). — BAEYER, VILLIGER: B. **27**, 448 (1894). — POWER, KLEBER: Arch. **232**, 646 (1894). — GODLEWSKY: Ch. Ztg. **22**, 827 (1898).

⁶ WALLACH: A. **246**, 227 (1888); **270**, 172 (1892). — GOLDSCHMIDT, ZÜRNER: B. **18**, 2220 (1885).

⁷ Gildemeister, Hoffmann I, 325 (1928).

⁸ WALLACH: A. **239**, 12 (1887).

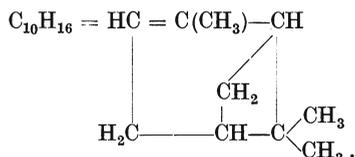
⁹ HELL, RITTER: B. **17**, 1978 (1884).

¹⁰ HELL, RITTER: B. **17**, 2610 (1884). — BAEYER: B. **26**, 2864 (1893).

*Carvoxim*¹. *F.* 93° (aus verd. Alkohol).

C ₁₀ H ₁₆	M. G. 136
C	88,2%
H	11,8%

262. α-Pinen.



Leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, *Kp.*₇₆₀ 153,3° (korr.)². Absorbiert Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Ammoniak³. Oxydiert sich an der Luft zu einem Peroxyd und anderen Produkten und verharzt schließlich⁴. Geht bei 250—270° in Dipenten über⁵.

Nachweis. *Nitrosochlorid*⁶. Blättchen, *F.* 103° (aus Benzol oder aus Chloroform durch Methylalkohol). Die aktiven Formen haben *F.* 81—81,5° (u. Zers.). Nadeln aus Benzol. Stark aktive Pinene geben schlechte Ausbeuten⁷. Hier empfiehlt sich⁸ die

Oxydation zu Pinonsäure mit Permanganat unter Eiskühlung. Pinonsäuresemicarbazon *F.* 204°.

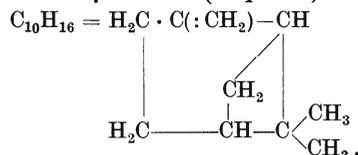
Oxydation mit Mercuriacetat zu Sobrerol, *F.* 131°, und *8-Oxycarvotanacetone* (Semicarbazon *F.* 175°) dienen nach AGNEW, CROAD: *Analyst* **37**, 295 (1912) — Schimmel **1912 II**, 99 zum Nachweis kleiner Mengen von α-Pinen.

*Nitrolbenzylamin*⁸. Rhombisch-hemiedrische Säulen, *F.* 122—123° (aus Alkohol-Äther).

*Nitrolpiperidin*⁸. *F.* 118—119°.

Bestimmung⁹. Man verdünnt mit olefinfreiem Ligroin und setzt 4 volumproz. Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff in Anteilen von 0,1 ccm unter Rühren zu, bis die Orangefärbung 1/2 Minute bestehen bleibt. Auch für Gemische mit Linalool anwendbar.

263. β-Pinen (Nopinen).



Kp. 165,2°¹⁰. α- und β-Pinen können durch ihre verschiedene Löslichkeit in verd. Alkohol getrennt werden. In 72proz. Alkohol lösen sich 2% α- und 9% β-Pinen, in 65proz. Alkohol 0,6 bzw. 3,3% bei 15°¹¹.

¹ WALLACH: A. **245**, 268 (1888). ² DUPONT: Beilstein, 4. Aufl., Erg. V, 77 (1930).

³ GILDEMEISTER, Hoffmann I, 346 (1928).

⁴ ENGLER, WEISSBERG: B. **31**, 3046 (1898). — ENGLER: B. **33**, 1090 (1900). — BLUMANN, ZEITSCHEL: B. **46**, 1180 (1913). ⁵ WALLACH: A. **227**, 282 (1885).

⁶ WALLACH: A. **245**, 251 (1888); **252**, 130 (1889); **253**, 251 (1889). — KREMERS: Diss. Göttingen 1890. — TILDEN: Soc. **85**, 759 (1904). — AHLSTRÖM, ASHAN: B. **39**, 1445 (1906). — EHESTÄDT: Schimmel **1910 I**, 165. — LYNN: Am. soc. **41**, 364 (1919).

⁷ GILDEMEISTER, KÖHLER: Wallach-F. Göttingen 1909, 433.

⁸ Gildemeister, Hoffmann I, 352 (1928).

⁹ MORRELL, LEVINE: Ind. eng. ch. An. ed. **4**, 319 (1932).

¹⁰ DUPONT: Beilstein, 4. Aufl., Erg. V, 79 (1930).

¹¹ DRP. 427418 (1924). — AUSTERWEIL: Ch. Ztg. **50**, 5 (1926).

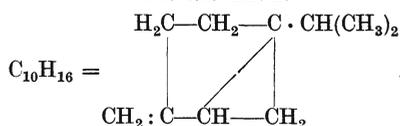
β -Pinen liefert kein Nitrosochlorid.

Nachweis. *Oxydation zu Nopinsäure*¹. Mit Permanganat unter 40°, in neutraler Lösung. Nopinsäure *F.* 126°. Gibt bei weiterer Oxydation mit Bleisuper-oxyd oder Permanganat in schwefelsaurer Lösung *Nopinon*. Semicarbazon *F.* 188°, Benzylidenverbindung *F.* 106—107°. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Nopinonlösung entsteht die Verbindung $C_{18}H_{29}OCl_3$, *F.* 148°.

Bestimmung wie α -Pinen.

$C_{10}H_{16}$	M. G. 136
C	88,2%
H	11,8%

264. Sabinen.



*Kp.*₇₅₀ 163°, *D*₁₈ 0,8455².

Das niedrige spezifische Gewicht läßt das Sabinen von ähnlich siedenden Kohlenwasserstoffen unterscheiden³.

Nachweis³. Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure geht Sabinen in Terpinen über, mit Halogenwasserstoff entstehen die betreffenden Terpinendihalogenhydrate, durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure in der Kälte bilden sich aus Sabinen aktives Terpeneol-4 und Terpinenterpin.

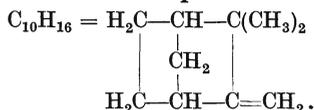
Die *Oxydation* mit Permanganat und Alkali⁴ liefert Sabinensäure, *F.* 57° (aus Äther)⁵, weiter Sabinaketon C_9H_{14} . Semicarbazon *F.* 141—142°. Monochlorhydrat (in Methylalkohol dargestellt) *F.* 77—78°.

Hypobromit oxydiert das Keton zu Thujadicarbonsäure, *F.* 142—133°.

Oxydation des Sabinens mit Perhydrol-Eisessig: HENDERSON, ROBERTSON: Soc. 123, 1849 (1923).

$C_{10}H_{16}$	M. G. 136
C	88,2%
H	11,8%

265. Camphen.



Weiche, eigentümlich riechende, gefiederte Krystalle⁶ (aus Methylalkohol)⁷. Sublimiert leicht. *F.* der aktiven Formen 42,7°⁷, des dl-Camphens 50°⁸, *Kp.*₇₄₅ 157,6°^{7,9}.

Nachweis. *Chlorhydrat*¹⁰. *F.* 125—127°. Riecht mentholartig. Geht beim Schütteln mit Alkalien in Camphenhydrat über, *F.* 146—147°.

¹ BRUS: C. r. 179, 501 (1924).

² DROTSCHMANN: Diss. Breslau 1924. — Schimmel 1925, 173.

³ Gildemeister, Hoffmann I, 356 (1928).

⁴ WALLACH: A. 359, 266 (1908).

⁵ WALLACH: A. 357, 78 (1907).

⁶ RIBAN: A. ch. (5) 6, 357 (1875).

⁷ ASCHAN: A. 398, 301 (1913). — TSAKALOTOS, PAPAConstantinou: J. pharm. chim. (7) 14, 97 (1916).

⁸ LIPP: A. 382, 282 (1911).

⁹ GOLUBOW: Russ. 41, 1004 (1910).

¹⁰ ASCHAN: A. 383, 7 (1911). — MEERWEIN, VAN EMSTER: B. 53, 1821 (1920).

Titration des Chlorhydrats. Man versetzt mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Lauge, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und titriert zurück.

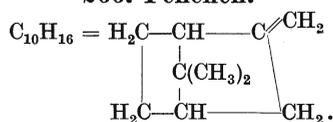
*Überführung in Isobornylchlorid*¹. Man läßt 5 Tage mit methylalkoholischer oder ätherischer Salzsäure stehen. *F.* 157—159° (aus Amylalkohol).

Titration. Man bestimmt zuerst, wie oben, einen evtl. Gehalt an Camphenchlorhydrat und erhitzt dann 1 Stunde mit überschüssiger alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Lauge auf dem Wasserbade².

*Umwandlung in Isoborneol*³. 10 g Camphen werden mit 24 g Eisessig und 1 g 50proz. Schwefelsäure 3 Stunden auf 50—60° erwärmt, das Isobornylacetat mit 5 g Kaliumhydroxyd in 25 g Äthylalkohol am Rückflußkühler verseift.

Isoborneol. Dünne, federartige, hexagonale Blättchen und 6seitige Tafeln, *F.* 212° (im geschlossenen Röhrchen) aus Petroläther. Sehr leicht sublimierbar. Beim gelinden Erwärmen mit 2 T. Bromal entsteht die *Bromalverbindung*, *F.* 71 bis 72° (aus Petroläther).

266. Fenchen.



Riecht ähnlich wie Camphen. *Kp.* 154—156°⁴.

Nachweis. *Dibromid*⁵. Rhombische Tafeln, *F.* 87—88° (aktive Formen) aus Alkohol und Essigester. Inaktives Fenchen *F.* 62°.

*Hydratisierung zu Isofenchylalkohol*⁶. Analog wie bei Camphen. *F.* 61,5—62°. Phenylurethan *F.* 106—107°.

*Oxydation zu Oxyfenchensäure*⁵. Mit alkalischem Permanganat bei 60—70°. Blättchen, *F.* 154—155° (aus verd. Aceton oder Wasser); d,l-Form *F.* 139—140° (aus Benzol und verd. Alkohol). Das schwer lösliche Kaliumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt, *F.* 153—154° (aus Aceton). Aus der Mutterlauge *Apocampfersäure*. Prismen, *F.* 209° (aus verd. Alkohol).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	M. G. 136
C	88,2%
H	11,8%

267. Benzol.



Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. *F.* 5,5°⁷, *Kp.*₇₆₀ 80,15°⁸.

Nachweis mit *Nickelcyanürammoniak*⁹. 5 g krystallisiertes Nickelsulfat, gelöst in 20 ccm Wasser, vermischt mit 2,5 g reinstem Cyankalium in 10 ccm Wasser,

¹ ASCHAN: A. **383**, 7 (1911). — MEERWEIN, VAN EMSTER: B. **53**, 1821 (1920).

² HESSE: B. **39**, 1139 (1906).

³ DRP. 67255 (1893). — BERTRAM, WALBAUM: J. pr. (2) **49** (1894). — Das Isoborneol enthält dann noch etwas (bis ca. 20%) Borneol. ASCHAN: B. **40**, 4923 (1907). — Gildemeister, Hoffmann I, 363 (1928).

⁴ Gildemeister, Hoffmann I, 364 (1928).

⁵ WALLACH: A. **302**, 382 (1898); **362**, 182 (1908). — KOMPA, ROSCHIER: Acc. Sc. fenn. A X **3**, 3 (1916). — NAMETKIN: J. pr. (2) **106**, 33 (1923).

⁶ BERTRAM, HELLE: J. pr. (2) **61**, 305 (1900).

⁷ MANGOLD: Ak. Wien **102 IIa**, 1075 (1893). — RICHARDS, CARVER, SCHUMB: Am. soc. **41**, 2027 (1909).

⁸ DÉJARDIN: A. ph. (9) **11**, 261 (1919).

⁹ HOFMANN, ARNOLDI: B. **36**, 1149 (1903); **39**, 339 (1906). — STOCK: Farben-Ztg. **35**, 897 (1930).

dann mit 20 ccm konz. wässrigem Ammoniak, werden $\frac{1}{2}$ Stunde bei 0° stehen gelassen. Man filtriert über Glaswolle und versetzt das Filtrat mit 50proz. Essigsäure bis zur beginnenden Trübung. Die Probe wird zugesetzt und geschüttelt. Es scheidet sich ein bläulichweißer, pulveriger Niederschlag der Verbindung $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_6$ in einer Ausbeute von etwa 95% ab. Die Homologen zeigen diese Reaktion nicht.

Anwendung zur Bestimmung von Benzol im Leuchtgas: DENNIS, O'NEILL: Am. soc. **25**, 503 (1903). — MORTON: Am. soc. **28**, 1728 (1906). — DENNIS, MCCARTHY: Am. soc. **30**, 233 (1908). — HARDING, TAYLOR: Ind. eng. ch. **2**, 345 (1910).

*Überführung in Anilin*¹. Man fügt 5 ccm der Probe zu dem auf 28° gehaltenen Gemisch aus 8 ccm konz. Schwefelsäure und 7 ccm Salpetersäure 1,4, wäscht nach 20 Minuten die untere Schicht wiederholt mit wenig Wasser, löst in 50 ccm Alkohol, gibt 4 g Zinkpulver und 30 ccm konz. Salzsäure zu, kocht $\frac{1}{4}$ Stunde, verdünnt mit 100 ccm Wasser, macht alkalisch und weist das Anilin nach S. 365 nach.

Als *m-Dinitrobenzol*². Man nitriert in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit Nitriersäure, dampft vorsichtig das Lösungsmittel ab, neutralisiert und schüttelt mit Äther aus. 2 ccm Aceton mit Bruchteilen eines Milligramms (0,002 mg) Dinitrobenzol gelöst in $\frac{1}{10}$ -Kalilauge gibt Violettfärbung.

Nachweis in *Alkohol*³. 1. Man bringt den Alkohol mit konz. Kochsalzlösung auf 25% Gehalt und fraktioniert. Das Benzol geht in den Vorlauf.

2. Man versetzt 20 ccm Alkohol mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff, schüttelt und fügt 200 ccm gesättigte Kochsalzlösung zu. Die Schwefelkohlenstoffschicht wird nitriert, reduziert und das Anilin nachgewiesen.

3. In Benzolspiritus (Gehalt über 30% Benzol) wird Letzteres durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden⁴.

In *Benzin*⁵. Mischt man 2 ccm Anilin und 2 ccm 94—96proz. Alkohol mit 5 ccm Benzin, so erfolgt Trennung in zwei Schichten, wenn weniger als 5% Benzol vorhanden sind.

Beim Erwärmen mit *Persalpetersäure*⁶ entsteht o-Nitrophenol, das mit Lauge dunkelrote Lösungen gibt.

Zu 20 ccm der Probe setzt man ca. 0,05 g *Indanthrenviolett RT* (B. A. S.)⁷, schüttelt um und läßt unter zeitweiligem Umschwenken 2 Stunden stehen. Man filtriert in einen schmalen Glaszylinder. Eine 10 cm hohe Schicht zeigt bei Abwesenheit von Benzol nur gerade einen rosenroten Stich, bei 2% Benzol deutliche Rosafärbung, bei 5% rosarot, bei 20% tiefrosarot.

In *Cyclohexan*⁸. Nur bei Anwesenheit von Benzol tritt mit Nitriersäure Erwärmung ein. — Unterscheidung durch saure Permanganatlösung: WIELAND: B. **45**, 2616 (1912).

In *Toluol* siehe S. 210.

*Trennung von Toluol*⁹. Man destilliert das bei $58,35^\circ$ konstant siedende Gemisch von Benzol und Methylalkohol ab. Die Endfraktion enthält das Toluol.

¹ HOFMANN: A. **55**, 202 (1845). — JACKSON: Chemist-Analyst **18 III**, 15 (1929).

² JANOVSKY: B. **24**, 971 (1891). — v. BITTÓ: A. **269**, 377 (1892). — PELTZER: Ch. Ztg. **57**, 162 (1933). — GÄRTNER: Ch. Ztg. **57**, 205 (1933).

³ HOLDE, WINTERFELD: Ch. Ztg. **32**, 313 (1908). — WOLFF: Ch. Ztg. **34**, 1193, 1281 (1910). — HALPHEN: J. pharm. chim. (6) **11**, 373 (1900).

⁴ OSTWALD: Der Motorfahrer **15**, 2 (1918).

⁵ SCHWARZ: Ch. Ztg. **46**, 401 (1922).

⁶ TRIFONOW: Z. an. **124**, 136 (1923).

⁷ FORMÁNEK, KNOP, KORBER: Ch. Ztg. **41**, 713 (1917).

⁸ HINRICHSSEN, KEMPF: B. **45**, 2109 (1912).

⁹ GOLODETZ: Russ. **43**, 1041 (1911). — JOACHIMOGLU: Bioch. **70**, 98 (1915).

Nachweis und Bestimmung von *Thiophen* S. 390; von *Schwefelkohlenstoff* S. 152.

Bestimmung in *Petroleum*¹. Man sulfoniert mit 98proz. Schwefelsäure², nachdem wasserlösliche Bestandteile entfernt sind. Ist *a* die Dichte des ursprünglichen Gemisches, *b* die des nicht sulfonierten Anteils und *c* die Dichte des Benzols (0,8841), so hat man

$$\% \text{ Benzol} = \frac{a - b}{c - b} \times 100.$$

In *Gasen (Luft)* durch Absorption in Salpeter-Schwefelsäure: ELLIOT, DALHAM: C. 1919 IV, 345 — in Salpetersäure: SMYTH: J. ind. hyg. 11, 338 (1929) — in Schwefelsäure: M. 459, 595.

Bestimmung als *m-Dinitrobenzol*: HARBECK, LUNGE: Z. an. 16, 41 (1898). — PFEIFFER: Ch. Ztg. 28, 884 (1904).

Als *Hexabrombenzol*, *F.* 326° (korr.) aus Toluol. GUSTAVSON: Russ. 15, 401 (1883). — SCHULZ: Coll. trav. ch. Tschéech. 1, 228 (1929).

Bestimmung mittels der *K. L. T.*: ERSKINE: Ind. eng. ch. 18, 694 (1926).

Kryoskopische Bestimmung: JONES: C. 1919 IV, 569. — Neben Toluol und Xylol: FAWSITT: Soc. 115, 801 (1919).

Refraktometrische Bestimmung: FUCHS: Ch. Ztg. 52, 921 (1928). — Refraktometrische Untersuchung von Benzin: PRITZKER, JUNGKUNZ: Ch. Ztg. 47, 313 (1923). — WOLFF, DORN: Farben-Ztg. 1922, 330.

Spektroskopische Ermittlung sehr kleiner Mengen: LEY, VANHEIDEN: B. 60, 2341 (1927).

Nephelometrische Bestimmung (in Alkohol): DESVERGNES: A. ch. an. appl. (2) 10, 6 (1928).

Reinheitsbestimmung nach der Schlierennethode: EMICH: M. 53, 312 (1930).

Bestimmung in *Wasser*. Man schüttelt mit Tetrachlorkohlenstoff und mißt die Volumzunahme³.

Mikrochemischer Nachweis als *m-Dinitrobenzol* siehe oben und S. 208.

C ₆ H ₆	M. G. 78
C	92,3%
H	7,7%

268. Toluol.



Flüssigkeit von angenehmem Geruch, *F.* —95,0°⁴, *Kp.*₇₆₀ 110,8°⁴.

Nachweis. Als *2',4-Dinitrotoluol*⁵. Man tropft in rauchende Salpetersäure ein, ohne zu kühlen. Läßt die Reaktion gegen Ende nach, so gibt man Salpeter zu, dann unter Kühlen allmählich ein gleiches Volumen konz. Schwefelsäure. Nach Beendigung der Reaktion wird 1/2 Stunde gekocht. Man gießt auf Eis und krystallisiert die Ausscheidung aus Schwefelkohlenstoff oder Alkohol. Monoklinprismatische⁶ Nadeln, *F.* 70—71°. Die alkoholische Lösung gibt mit Natronlauge Blaufärbung⁷.

JOACHIMOGLU⁸ nitriert in Tetrachlorkohlenstoff mit einem Gemisch von 2 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 Vol. konz. Schwefelsäure.

¹ THOLE: Soc. Ind. 38, 39 (1919). — HEILINGÖTTER: Ch. Ztg. 52, 437 (1928).

² HEILINGÖTTER empfiehlt Säure mit 4—5% Anhydridgehalt: Ch. Ztg. 53, 79 (1929).

³ PIETERS: Ch. Week. 29, 5, 72 (1932).

⁴ TIMMERMANS, MARTIN: J. chim. phys. 23, 754 (1926).

⁵ BEILSTEIN, KUHLBERG: A. 155, 13 (1870).

⁶ BODEWIG: J. 1879, 395.

⁷ SCHULZ: B. 42, 3602 (1909).

⁸ JOACHIMOGLU: Bioch. 70, 104 (1915).

Als *Benzoessäure*¹. 2 g Toluol werden mit 150 g Wasser auf 95° erhitzt und allmählich 6,9 g Permanganat eingetragen. Aufarbeitung in üblicher Weise.

Als *p-Toluylsäureamid*². 0,5 g Toluol in Schwefelkohlenstoff werden mit $\frac{1}{3}$ Aluminiumchlorid und $\frac{1}{3}$ Cyanursäure im Salzsäurestrom erwärmt, bis die überschüssige Cyanursäure verflüchtigt ist. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt, ausgeäthert, der Ätherrückstand aus Wasser umkrystallisiert. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol oder Benzol)³, *F.* 160,8° (korr.).

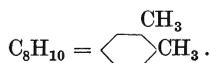
Will man *Toluol in Xylol* nachweisen, so wendet man ungenügende Mengen Cyanursäure an. Es wird zuerst das Xylol angegriffen.

In *Benzol*⁴. Festes, gepulvertes Natriumhydroxyd wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Nitrobenzol ein, während Nitrotoluol eine gelbbraune Verbindung liefert. Man arbeitet zweckmäßig in Gasolinlösung.

Erkennung der Reinheit nach der Schlierenmethode: *EMICH: M.* 53/54, 312 (1930).

C ₇ H ₈	M. G. 92
C	91,3%
H	8,7%

269. o-Xylol.



Angenehm riechende Flüssigkeit, *F.* — 29°⁵, *Kp.*₇₆₃ 143,9—144,2° (korr.)⁶.

Nachweis als *o-xylolsulfosaures Natrium*^{7,8}. Man schüttelt mit konz. Schwefelsäure, verdünnt, filtriert, entfernt die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Barium- oder Calciumcarbonat, macht mit Soda in der Hitze schwach alkalisch, filtriert und läßt auskrystallisieren. Das Salz mit 5 H₂O, schöne, flache Prismen (aus Wasser oder Alkohol), verwittert rasch.

Sulfochlorid⁹. Große, prismatische Nadeln, *F.* 51—52° (aus Äther oder Petroläther).

Sulfamid^{9,10}. Nadelchen, *F.* 167° (aus Wasser).

Tetrabrom-o-xylol^{8,11}. Weiche, glänzende Nadeln, *F.* 258° (aus Benzolkohlenwasserstoffen).

Überführung in *o-Toluylsäure*¹². Man kocht 2 Tage mit Salpetersäure (1 Vol. Säure 1,4 und 2 Vol. Wasser). Lange, glänzende Spieße, *F.* 105° (aus Wasser). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Mit *Permanganat*⁷ erhält man auch etwas Phthalsäure.

Mit *Chromsäure-Schwefelsäure* in *Essigsäureanhydrid* erhält man *o-Phthalaldehydtetraacetat*¹³. Kleine Krystalle, *F.* 132—133° (aus Methylalkohol).

¹ ULLMANN, UZBACHIAN: *B.* 36, 1798 (1903).

² GATTERMANN, ROSSOLYMO: *B.* 23, 1198 (1890).

³ REMSEN, REID: *Am.* 21, 290 (1899). — KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN: *B.* 37, 3224 (1904). — McMASTER, LANGRECK: *Am. soc.* 39, 106 (1917).

⁴ RAIKOW, ÜRKEWITSCH: *Ch. Ztg.* 30, 295 (1906).

⁵ MENSCHUTKIN: *Russ.* 43, 1311 (1911).

⁶ RICHARDS, JESSE: *Am. soc.* 32, 293 (1910).

⁷ JACOBSEN: *B.* 10, 1012 (1877).

⁸ MIGITA: *Bull. chem. soc. Japan* 3, 191 (1928).

⁹ MOSCHNER: *B.* 34, 1261 (1901). — MOODY: *Ch. News* 67, 34 (1893).

¹⁰ KRÜGER: *B.* 18, 1760 (1885).

¹¹ JACOBSEN: *B.* 17, 2378 (1884).

¹² FITTIG, BIEBER: *A.* 156, 242 (1870). — FRIEDLÄNDER, RÜDT: *B.* 29, 1611 (1896).

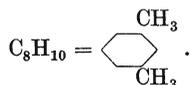
¹³ THIELE, WINTER: *A.* 311, 359, 360 (1900).

5 g o-Xylol, 100 g Anhydrid, 30 g Eisessig, 15 g Schwefelsäure und 15 g Chromsäureanhydrid werden 6—8 Stunden bei 5—12° digeriert. Dann gießt man in Wasser.

Mikrochemischer Nachweis¹. *Tetrabrom-o-xylol*². Nadeln. Gerade Auslöschung. $n_1 > N$ (Anilin) — $n_2 > 1,8$ (α -Bromnaphthalin, Methylenjodid).

*o-xylolsulfosaures Natrium*². Prismen oder flache Nadeln. $n_1 < N$ (Cedernöl).

270. m-Xylol.



F. — 53,6°³, *Kp.*₇₆₀ 139°³.

Nachweis als *m-Toluylsäure*⁴. Beim mehrstündigen Kochen mit Salpetersäure (2 Vol. Säure 1,4 und 3 Vol. Wasser) prismatische Krystalle⁵ (*S.* 317), *F.* 110,5° (aus Wasser).

Als *Isophthalsäure*^{6,7} (*S.* 321). Durch Kochen mit Chromsäuregemisch.

Als *Tetrabrom-m-xylol*⁶. Feine Nadeln, *F.* 247° (aus Alkohol + Benzol). Löslich in kaltem Chloroform und heißem Aceton².

*Isophthalaldehydtetraacetat*⁸. Prismen, *F.* 101° (aus Methylalkohol).

*m-xylolsulfosaure Natrium*⁹. Aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser wird die freie Säure gefällt. Das Natriumsalz bildet Rosetten aus silberglänzenden, gut ausgebildeten, rhombischen Plättchen. Säurechlorid *F.* 34°. Säureamid *F.* 137°.

2, 4, 6-Trinitro-m-xylol^{9,10}. Mit Salpeter-Schwefelsäure bei 110—120°. Hellgelbe Prismen oder hexagonale Platten mit prächtigen Interferenzfarben, *F.* 182° (aus Benzol-Alkohol). Die alkoholische Lösung färbt sich mit 1 Tropfen Kalilauge blaugrün, dann gelb. Schließlich dunkelbrauner Niederschlag. In Acetonlösung ziemlich beständige Dunkelgrünfärbung.

Die Nitrierung kann zur **Bestimmung des m-Xylols** in Xylolgemischen dienen. o-Xylol und Äthylbenzol geben ölige Produkte, die abgesaugt werden können. Das 2, 3, 5-Trinitro-p-xylol ist viel leichter löslich in Aceton¹¹.

Mikrochemischer Nachweis¹. *Trinitro-m-xylol*. Gerade Auslöschung $n_1 < N < n_2$ (Prismen), $n_2 \div N$ (Platten) in α -Bromnaphthalin.

m-xylolsulfosaures Natron $n_1 \geq N$. Läßt sich durch die Krystallform von der o-Verbindung unterscheiden.

C ₈ H ₁₀ M. G. 106	
C	90,6%
H	9,4%

¹ n_1 und n_2 Indices der schnellen und langsamen Strahlen, N Index des Mediums.

² MİGİTA: Bull. chem. soc. Japan **3**, 191 (1928).

³ TİMERMANS: Bull. soc. chim. Belg. **25**, 300 (1911).

⁴ REUTTER: B. **17**, 2028 (1884).

⁵ PERKIN, SIMONSEN: Soc. **91**, 847 (1907).

⁶ FITTIG, BIEBER: A. **156**, 242 (1870). — FRIEDLÄNDER, RÜDT: B. **29**, 1611 (1896).

⁷ AUWERS, KOEKRITZ: A. **352**, 299 (1907). — WORSTALL, BURWELL: Am. **19**, 830 (1897).

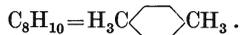
⁸ THIELE, WINTER: A. **311**, 359, 360 (1900).

⁹ MİGİTA: Bull. chem. soc. Japan **3**, 195 (1928).

¹⁰ BEILSTEIN, LEHMANN: A. **144**, 274 (1867).

¹¹ REICHEL: Ch. Ztg. **55**, 744 (1931).

271. p-Xylol.



F. 13,1—13,2°¹, *Kp.*₇₅₄ 137,8—138,1°².

Nachweis als *p-Toluylsäure*³. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure *S.* 317.

Als *Terephthalsäure*⁴ (*S.* 322). Durch Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure.

*Terephthalaldehydtetraacetat*⁵ (siehe *S.* 210). Blättchen, *F.* 164° (aus viel Alkohol).

Tetrabrom-p-xylol^{6, 7}. Lange, feine Nadeln, *F.* 253° (aus Toluol). Etwas löslich in kaltem Chloroform und heißem Aceton.

2, 3, 5-Trinitro-p-xylol^{3, 6}. Sternförmig verzweigte, ziemlich große Nadeln oder dicke Prismen. Färbt sich am Licht gelb. *F.* 137—138° (aus Alkohol). Löslich in heißem Aceton. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Kalilauge rasch orange, dann rotbraun. Schließlich rotbrauner Niederschlag. Die Acetonlösung färbt sich momentan rotbraun.

p-Xylol-2-sulfosäure^{3, 6, 8}. Die freie Säure krystallisiert aus der noch warmen, schwefelsauren Lösung in großen Blättern oder langen, flachen Prismen, *F.* 86°. Mit 2 H₂O (aus Wasser).

Das Natriumsalz bildet rhombische Prismen oder flache Nadeln (aus Wasser).

Chlorid große, flache Prismen, *F.* 24—26°. — Amid lange Nadeln, *F.* 147 bis 148°, (aus Wasser).

Mikrochemischer Nachweis^{6, 9}. *p-xylolsulfosaures Natrium*. Gerade Auslöschung. $n_1 > N$ (Cedernöl), $N < n_1 < n_2$ (Äthylenbromid).

Trinitro-p-xylol. $n_1 > N$ (α -Bromnaphthalin).

272. Äthylbenzol.



Leicht bewegliche Flüssigkeit, *F.* — 93,9°, *Kp.* 136,15°¹⁰.

Nachweis. *Oxydation* zu *Benzaldehyd* und *Acetophenon*. Mit Braunstein und Schwefelsäure: FOURNIER: *C. r.* **133**, 635 (1901). — Mit Chromylchlorid: ÉTARD: *A. ch.* (5) **22**, 246 (1881). — Elektrolytisch: LAW, PERKIN: *Ch. News* **92**, 67 (1904).

Zu *Phenylacetaldehyd*. Mit Kaliumpersulfat: MORITZ, WOLFFENSTEIN: *B.* **32**, 434 (1899). Hydrazon *F.* 99°. Daneben entsteht Dimethyldibenzyl. Bläulich glänzende Blättchen, *F.* 126° (aus Alkohol)¹¹. Sublimierbar.

Zu *Benzoesäure*. Mit Chromsäuregemisch oder verdünnter Salpetersäure: FITTIG: *A.* **133**, 223 (1865); **144**, 280 (1867).

*2, 4, 6-Trinitroäthylbenzol*¹². Fast farblose Nadeln oder Blättchen, *F.* 37° (aus Alkohol). Mit Lauge Rotfärbung.

¹ RICHARDS, STELL, MATTHEWS, SPEYERS: *Am. soc.* **34**, 984 (1912).

² RICHARDS, JESSE: *Am. soc.* **32**, 293 (1910).

³ FITTIG, GLINZER: *A.* **136**, 311 (1865).

⁴ FITTIG, AURENS, MATTHEIDES: *A.* **147**, 29 (1868). — WORSTALL, BURWELL: *Am.* **19**, 830 (1897).

⁵ THIELE, WINTER: *A.* **311**, 358 (1900). — CLAUSSNER: *B.* **38**, 2860 (1905). Als Nebenprodukt entsteht *p-Toluylaldehyddiacetat*.

⁶ MIGHTA: *Bull. chem. soc. Japan* **3**, 195 (1928).

⁷ JACOBSEN: *B.* **18**, 359 (1885).

⁸ JACOBSEN: *B.* **10**, 1009 (1877); **11**, 22 (1878). — CRAFTS: *B.* **34**, 1352 (1901). — MOODY, NICHOLSON: *Soc.* **57**, 978 (1890).

⁹ n_1 und n_2 Indices der schnellen und langsamen Strahlen, *N* Index des Mediums.

¹⁰ TIMMERMANS: *Bull. soc. chim. Belg.* **25**, 200 (1911).

¹¹ KLAGES: *B.* **35**, 2639 (1902). — CIAMICIAN, SILBER: *B.* **43**, 1539 (1910).

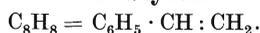
¹² WEISWEILER: *M.* **21**, 44 (1900). — SCHULTZ: *B.* **42**, 2634 (1909).

Bestimmung neben den *Xylole*¹. Man läßt mit dem 10fachen Gewicht trockenem Brom und 1% Jod 10 Stunden stehen, wäscht mit Lauge, trocknet und extrahiert so lange mit Petroläther (*Kp.* 80—90°), bis das Extraktionsprodukt über 240° schmilzt. Man setzt zum Abdampfrückstand die 5fache Menge Brom, fügt Aluminiumchlorid zu, läßt 12 Stunden stehen, wäscht mit Lauge, krystallisiert aus Benzol um. *Pentabromäthylbenzol*, schöne, klinorhombische Prismen, *F.* 141,5°.

Trennung der *Xylole*: CRAFTS: *Z. anal.* **32**, 243 (1893). — WORSTALL, BURWELL: *Am.* **19**, 830 (1897). — CLARKE, TAYLOR: *Am. soc.* **45**, 830 (1923).

C ₈ H ₁₀	M. G. 106
C	90,6%
H	9,4%

273. Styrol.



Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Riecht nach Benzol und Naphthalin². *Kp.*₁₀ 34,2°³. Polymerisiert sich im Licht und beim Erhitzen zu *Metastyrol*⁴. Harte, glasartige Masse. Wird durch vorsichtige Destillation depolymerisiert.

Nachweis. *Dibromid*⁵. Blättchen oder breite Nadeln, *F.* 74—74,5° (aus 80proz. Alkohol). Ausbeute 98%.

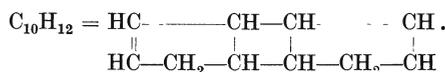
*Nitroschlorid*⁶. Nadelchen, *F.* 97° (aus Chloroform).

*Pseudonitrosit*⁷. Krystallpulver, *F.* 129° (u. Zers.) aus Essigester.

Bestimmung als Dibromid siehe oben und S. I.

C ₈ H ₈	M. G. 104
C	92,3%
H	7,7%

274. Dicyclopentadien.



Sternförmige Krystallaggregate, *F.* 32,9°⁸, *Kp.*₅₅ 88°⁸.

Nachweis. *Bisnitroschlorid*⁹. *F.* 182° (aus Toluol oder Chloroform). Durch Erhitzen mit Diäthylanilin auf 140° erhält man die monomolekulare Verbindung, Tafeln, *F.* 160° (u. Zers.) aus Alkohol.

*Pseudonitrosit*¹⁰ C₂₀H₂₄O₆N₄. Sechsseitige Blätter (aus Chloroform durch Äther) oder Nadeln (aus Chloroform), *F.* 147°. Löst sich in siedendem Toluol mit grüner Farbe, die beim Abkühlen wieder verschwindet.

C ₁₀ H ₁₂	M. G. 132
C	90,9%
H	9,1%

¹ FRIEDEL, CRAFTS: *C. r.* **101**, 1220 (1885). ² KLAGES, KEIL: *B.* **36**, 1632 (1903).

³ AUWERS, EISENLOHR: *J. pr.* (2) **82**, 85 (1910).

⁴ BLYTH, HOFMANN: *A.* **53**, 314 (1845). — LEMOINE: *C. r.* **125**, 530 (1897). — KRONSTEIN: *B.* **35**, 4153 (1902). — STOBBE: *A.* **371**, 259 (1909); **409**, 1 (1915).

⁵ GLASER: *A.* **154**, 154 (1870). — FITTIG, ERDMANN: *A.* **216**, 194 (1883). — ZINCKE: *A.* **216**, 288 (1883). — EVANS, MORGAN: *Am. soc.* **35**, 56 (1913).

⁶ TILDEN: *Soc.* **63**, 483 (1892).

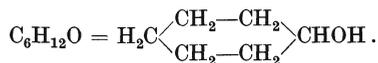
⁷ SOMMER: *B.* **28**, 1328 (1895). — WIELAND: *B.* **36**, 2559 (1903).

⁸ ROSCOE: *A.* **232**, 348 (1886).

⁹ KRAEMER, SPILKER: *B.* **29**, 558 (1896). — WIELAND: *B.* **39**, 1495 (1906).

¹⁰ WIELAND, STENZL: *A.* **360**, 319 (1908). — RULE: *Soc.* **93**, 1563 (1908).

275. Cyclohexanol.



Bipyramiden, Nadeln¹, *F.* 23,9°², *Kp.*₇₅₈ 160,5°³. Riecht nach Campher und Fusel⁴. Sehr hygroskopisch. Löslich in 28 Vol. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Schwerer löslich in der Wärme³. Gibt eine Chlorcalciumverbindung⁵.

Nachweis. 3,5-Dinitrobenzoesäureester⁶. *F.* 112—113° (aus Benzin). α -Naphthylaminderivat *F.* 125—128° (aus Benzin).

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁷. *F.* 117—118° (aus Petroläther).

*p-Diphenylurethan*⁸. *F.* 166° (aus Alkohol oder Benzol).

*Saurer Phthalsäureester*⁹. Dicke Krystalle, *F.* 99° (aus Alkohol).

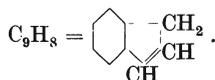
*Saurer Bernsteinsäureester*⁵. *F.* 44° (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

*Phenylurethan*¹⁰. *F.* 82°, feine Nadeln.

*α -Naphthylurethan*¹¹. *F.* 128—129° (aus Ligroin).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	M. G. 100
C	72,0%
H	12,0%

276. Inden.



Flüssigkeit, die bei -2° zu großen Krystallen erstarrt¹², *Kp.*₇₆₀ 181,0°¹³. Polymerisiert sich leicht. Nimmt rasch Sauerstoff auf¹⁴.

Nachweis. *Indennatrium*^{12, 15}. Durch 3ständiges Erhitzen mit Natrium bei Gegenwart von 2% Anilin oder Pyridin auf 105°. Dient zur Abscheidung von Verunreinigungen, die im Vakuum abdestilliert werden. Zerfällt mit Wasser.

Die Lösung in Eisessig gibt¹⁶ mit konz. *Schwefelsäure* granatrote Färbung, auf Zusatz von 5proz. Kaliumbromid rotviolett. Nach Zusatz von Schwefelsäure Absorptionsband im Grün.

Beim vorsichtigen Eindampfen der alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer *Kieselwolframsäure*¹⁷ prächtig carminrote Färbung. Spezifisch und sehr empfindlich.

Auch aus verdünnten Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff fällt *Antimonpentachlorid*¹⁸ momentan einen blautichig-dunkelroten Niederschlag, in Chloroform löslich.

*Dibromid*¹⁹. Dicke Prismen, *F.* 31,5—32,5° (aus Ligroin). Färbt sich mit kalter, konz. Schwefelsäure fuchsinrot. Mit Wasser entsteht das Oxybromid, *F.* 130—131°.

¹ DE FORCRAND: C. r. **154**, 1330 (1912).

² RICHARDS, SHIPLEY: Am. soc. **38**, 996 (1916).

³ MARKOWNIKOW: A. **302**, 21 (1888).

⁴ HOLLEMAN, VAN DER LAAN, SLIJPER: Rec. **24**, 22 (1908).

⁵ BRUNEL: Bull. (3) **33**, 273 (1905).

⁶ REICHSTEIN: Hel. **9**, 802 (1926).

⁷ REICHSTEIN: Hel. **9**, 805 (1926).

⁸ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

⁹ WALLACH: A. **381**, 112 (1911).

¹⁰ NAMETKIN, MOROSAWA: Russ. **47**, 1608 (1915).

¹¹ BICKEL, FRENCH: Am. soc. **48**, 749 (1926).

¹² WEISSGERBER: B. **42**, 569 (1909).

¹³ PERKIN: Soc. **69**, 1249 (1896).

¹⁴ WEGER, BILLMANN: B. **36**, 640 (1903).

¹⁵ DRP. 205465 (1908); 209694 (1909).

¹⁶ DENIGÈS: Bull. soc. pharm. Bordeaux **53**, 241 (1914).

¹⁷ MONTIGNIE: Bull. (4) **51**, 690 (1932).

¹⁸ HILPERT, WOLF: B. **46**, 2216 (1913).

¹⁹ KRAEMER, SPILKER: B. **23**, 3279 (1890). — SPILKER, DOMBROWSKI: B. **42**, 572 (1909).

*Pikrat*¹. Goldgelbe Nadeln, *F.* 98°. In trockenem Zustand sehr explosiv. Verbindung mit 1, 3, 5-*Trinitrobenzol*². Gelbe Nadeln, *F.* 101—102°.

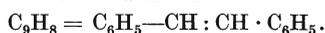
*Indenoxalsäureester*³. Orangerote Nadeln, *F.* 85° (aus Ligroin). Indenoxalsäure kleine, rote Prismen, *F.* 153—154° (u. Zers.) aus Äther + Benzol beim Stehen über Schwefelsäure.

Wertbestimmung⁴. Nach Zusatz von Benzaldehyd mit wenig Alkohol verdünnen, mit konz. wässriger Kalilauge schütteln, Verunreinigungen mit Wasserdampf abtreiben. Es hinterbleibt reines Oxybenzylbenzylideninden, *F.* 135°.

Bromometrische Bestimmung. BROWN, BERGER: *Ind. eng. ch.* 16, 917 (1924). 1 Mol Brom = 1 Mol. Inden.

C ₉ H ₈ M. G. 116	
C	93,1%
H	6,9%

277. Stilben.



Monoklin-prismatische Krystalle⁵, *F.* 124° (aus Alkohol)⁶, *Kp.* 306—307° (korr.)⁷, *Kp.*₁₂ 166—167°⁸. Sublimierbar. Flüchtig mit Wasserdampf⁹.

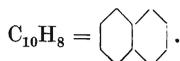
Nachweis. *Dibromid*¹⁰. Nadeln, *F.* 237°.

*Nitrosit*¹¹. Krystallmehl, *F.* 195—197° (u. Zers.). Beim Kochen mit Eisessig entsteht α '-Dinitrodibenzyl, Nadeln, *F.* 235—236° (aus Eisessig).

*Pikrat*¹². Braungelbe Nadeln, *F.* 94—95° (u. Zers.).

C ₁₄ H ₁₂ M. G. 180	
C	93,3%
H	6,7%

278. Naphthalin.



Monoklin-prismatische Tafeln von charakteristischem Geruch¹³, *F.* 80,4°¹⁴ (aus Alkohol), *Kp.*₇₆₀ 217,96°¹⁵. Sublimiert schon bei 80°¹⁶. Leicht flüchtig mit Wasserdampf¹⁷.

Nachweis. Beim Erwärmen mit frisch sublimiertem *Aluminiumchlorid*¹⁸ grünblaue bis violette Färbung.

¹ KRAEMER, SPILKER: *B.* 23, 3279 (1890). — SPILKER, DOMBROWSKI: *B.* 42, 572 (1909).

² BRUNI, TORNANI: *G.* 35 II, 305 (1905).

³ WISLICENUS: *B.* 33, 773 (1900). — THIELE: *B.* 33, 851, 3400 (1900).

⁴ WEGER, BILLMANN: *B.* 36, 640 (1903).

⁵ VOM RATH: *B.* 5, 624 (1872). — BOERIS: *Atti Linc.* (5) 8 I, 575, 585 (1899).

⁶ MICHAELIS, LANGE: *B.* 8, 1314 (1875).

⁷ GRAEBE: *A.* 167, 158 (1873).

⁸ WISLICENUS, JAHRMARKT: *Sächs. Ges. Wiss.* 52, 117 (1900).

⁹ KADE: *J. pr.* (2) 19, 467 (1879).

¹⁰ FROST, ZINCKE: *A.* 182, 261 (1876). — ZINCKE: *A.* 198, 127 (1879).

¹¹ SCHMIDT: *B.* 34, 624, 3540 (1901).

¹² REDDELIEN: *J. pr.* (2) 91, 214 (1915).

¹³ NEGRI: *G.* 23 II, 379 (1893).

¹⁴ V. MEYER, RIDDE: *B.* 26, 2446 (1883). — Waidner, Burgers: *Ch. News* 103, 25 (1911).

¹⁵ HOLBORN, HENNING: *A. ph.* (4) 35, 772 (1911).

¹⁶ KOPP: *A.* 95, 329 (1855). — KEMPf: *J. pr.* (2) 78, 233 (1908).

¹⁷ BROCKE: *Berz. J.* 12, 308 (1855).

¹⁸ SCHWARZ: *B.* 14, 1532 (1881). — EPSTEIN, HARRIS: *Cereal Chem.* 3, 60 (1926).

Beim Schmelzen mit etwas *Mellitsäureanhydrid*¹ carminrote Färbung. Durch Extrahieren mit Chloroform und Waschen des Rückstandes mit Petroläther erhält man feine, orangerote Nadeln.

Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gibt mit *Antimonpentachlorid*² zunächst gelbbraune Färbung, dann dunkellila gefärbten Niederschlag, der sich in Chloroform mit gleicher Farbe löst und bei stärkerer Verdünnung plötzlich entfärbt wird.

Geschmolzenes Naphthalin löst *Chloranil*³ mit orangeroter Farbe, die beim Erkalten verschwindet. Tränkt man Filtrierpapier mit der benzolischen Lösung der beiden Stoffe und erwärmt, so tritt braunrote Färbung auf, die beim Abkühlen wieder vergeht⁴.

*Pikrat*⁵. Monoklin-prismatische gelbe Prismen und Tafeln (aus Essigester), Krystalle (aus Äther oder Alkohol), *F.* 151,5°.

*α-Nitronaphthalin*⁶. Beim Nitrieren mit 5—6 T. Salpetersäure 1,33 in der Kälte. Man reinigt durch Wasserdampfdestillation. Gelbe Nadeln, *F.* 61° (aus Alkohol). In konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe löslich.

Bestimmung als *Pikrat*^{5, 7}. Man fällt in ätherischer Lösung mit wässriger ⁿ/₂₀-Pikrinsäure oder leitet die Naphthalindämpfe in gesättigte Pikrinsäurelösung. Man kann entweder die überschüssige Pikrinsäure oder das Pikrat selbst mit ⁿ/₁₀-Lauge oder Barythydrat und Phenolphthalein titrieren (S. 233). Ist das Naphthalin indenhaltig (Kokerei- und Wassergas usw.), so wird das gut abgepreßte Rohpikrat in Benzol gelöst, Wasser zugefügt und mit ⁿ/₁₀-Natronlauge und alizarinsulfosaurem Natrium titriert. Man schüttelt die wässrige Schicht nochmals mit Benzol aus, trocknet die vereinten Benzollösungen, die die in Freiheit gesetzten Kohlenwasserstoffe enthalten, mit Chlorcalcium und bestimmt das Inden bromometrisch⁸ (S. 215).

Als *Sulfosäure*⁹. Man sulfoniert bei 150—180°, verdünnt auf 1 l, kocht zur Entfernung von schwefliger Säure, gibt zu 25 ccm (= 0,25 bis 0,3 g Naphthalinsulfosäure) 90 ccm Vanadinreagens (63 g NH₄VO₃ in 220 ccm Wasser lösen, unter Rühren 780 ccm konz. Schwefelsäure zugeben), erhitzt innerhalb 10 Minuten auf 120°, hält ¹/₄ Stunde auf dieser Temperatur, gießt in 200 ccm kaltes Wasser und füllt auf 500 ccm auf. 150 ccm werden nach Verdünnen mit 200 ccm Wasser bei 70—80° mit ⁿ/₁₀-Permanganat titriert. Blinde Probe!

$$\% \text{ Naphthalin} = \frac{(\text{ccm KMnO}_4 - \text{blinde Probe}) \times \text{Titer} \times 0,7117}{\text{Einwage}}$$

Mikrochemischer Nachweis¹⁰. Aus Alkohol Rauten und Sechsecke. Schiefe Auslöschung. Aus Benzol Weidenblättchen, symmetrische Auslöschung.

C ₁₀ H ₈	M. G. 128
C	93,8%
H	6,2%

¹ HANS MEYER, STEINER: B. **46**, 815 (1913) — M. **35**, 514 (1914). — HANS MEYER, RAUDNITZ: B. **63**, 2017 (1930).

² HILPERT, WOLF: B. **46**, 2215 (1913).

³ PFEIFFER: A. **404**, 5 (1914).

⁴ HAAKH: B. **42**, 4594 (1909).

⁵ BOERIS: Z. Kr. **40**, 107 (1904). — JORISSEN, RUTTEN: Ch. Week. **6**, 261 (1909).

⁶ KAUFFMANN, BEISSWENGER: B. **36**, 562 (1903).

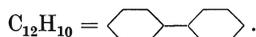
⁷ KÜSTER: B. **27**, 1101 (1884). — HILPERT: Z. ang. **29**, 58 (1916). — GLASER: Mitt. Inst. Kohlenvergas. **2**, 1 (1920). — METZGER, HOPSÄSS, HERRMANN: Gas u. Wasserf. **64**, 413, 722 (1921). — WERNER: Gas u. Wasserf. **66**, 257 (1923). — SCHLÄPFER, FLACHS: Schweiz. Ver. Gas-Wasserf. **8**, 224, 283 (1928). — MATT: Chem.-Analyst **19**, Nr 3 (1930). — TWEEDY: Gas World **92**, 497 (1930). — BOTSCHAROW: Russ. J. chem. Ind. **7**, 378 (1930).

⁸ Man kann auch die Gase durch bromhaltige Essigsäure leiten und so das Inden zurückhalten. WALTERS: Soc. Ind. **45**, 205 (1926).

⁹ CALCOTT, ENGLISH, DOWNING: Ind. eng. ch. **16**, 27, 1190 (1924).

¹⁰ EMICH: Mikrochemie 1926, 254.

279. Diphenyl.



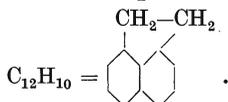
Große, glänzende, monoklin-prismatische Blätter¹, *F.* 70,5°² (aus Alkohol), *Kp.*₇₆₀ 254,9°³, *Kp.*₂₂ 145°⁴. Bildet kein Pikrat².

Nachweis. Mit *Antimonpentachlorid*⁵ in Tetrachlorkohlenstoff gelbrote Färbung, dann gelber Niederschlag.

*4, 4'-Dibromdiphenyl*⁶. Durch 3stündiges Kochen in Eisessig mit 4 Mol Brom. Monoklin-prismatische Krystalle, *F.* 164° (aus Alkohol).

$C_{12}H_{10}$	M. G. 154
C	93,5%
H	6,5%

280. Acenaphthen.



Rhombisch-bipyramidale Nadeln⁷, *F.* 96,2° (aus Alkohol)⁸, *Kp.* 277,5° (korr.)⁹.

Nachweis. Mit *Tetranitromethan*¹⁰ blutrote Färbung bzw. blutrote Nadeln, die durch Kochen mit Alkohol zerlegt werden.

Die Chloroformlösung von Acenaphthen und *Benzaldehyd* oder *Vanillin* gibt mit konz. Schwefelsäure grüne, dann beständige, rötlich-violette Färbung¹¹.

Die intensiv gelbe, heiße Eisessiglösung von Acenaphthen und *Tetrachlorphthalsäureanhydrid*¹² (1 : 1) scheidet beim Erkalten goldgelbe, feine Nadeln ab, *F.* 237—240°. *Tetrabromphthalsäureanhydrid*. Zentimeterlange, tiefgelbe Nadeln (aus Eisessiglösung).

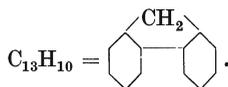
Mit *Mellitsäureanhydrid*¹³ beim Zusammenschmelzen, oder beim Kochen mit Mellitsäure und Essigsäureanhydrid intensive, tief weinrote Färbung.

Pikrat^{14, 15}. Orangerote Prismen, *F.* 162° (aus Alkohol). Sehr beständig.

Acenaphthenchinon S. 289.

$C_{12}H_{10}$	M. G. 154
C	93,5%
H	6,5%

281. Fluoren.



Sehr schwach violett fluoreszierende Blättchen¹⁶, *F.* 115°¹⁷ (aus Eisessig oder Alkohol), *Kp.* 293—295° (korr.)¹⁸. Leicht sublimierbar.

¹ MIELEINER: Z. Kr. **55**, 51 (1906).

² FITTIG: A. **121**, 364 (1862). — JEFREMOV: Russ. **50**, 405 (1918).

³ JAQUEROD, WASSMER: B. **37**, 2532 (1904). ⁴ WASHBURN, READ: Am. soc. **41**, 729 (1919).

⁵ HILPERT, WOLF: B. **46**, 2216 (1913). ⁶ SCHOLL, NEUVIUS: B. **44**, 1087 (1911).

⁷ BILLOWS: Z. Kr. **37**, 396 (1903); **38**, 505 (1904).

⁸ JEFREMOV: Russ. **50**, 429 (1918). ⁹ BEHR, VAN DORP: A. **172**, 264 (1874).

¹⁰ M. 637. — OSTROMISZLENSKY: J. pr. (2) **84**, 491 (1911).

¹¹ DE FAZI: G. **46 I**, 334 (1916). — Schimmel **1917**, 119.

¹² PFEIFFER: B. **55**, 422, 427 (1922).

¹³ Unveröffentlichte Beobachtung von HANS MEYER und RAUDNITZ.

¹⁴ BEHR, VAN DORP: A. **172**, 264 (1874). ¹⁵ MEYER, TANZER: B. **46**, 3193 (1913).

¹⁶ HODGKINSON, MATTHEWS: Soc. **43**, 164 (1883).

¹⁷ DELACRE: Bull. (3) **27**, 878 (1902). ¹⁸ FITTIG, SCHMITZ: A. **193**, 136 (1878).

Nachweis. Löst sich beim Erwärmen in konz. *Schwefelsäure* mit schön blauer Farbe¹.

Mit *Mellitsäureanhydrid* rotbraune Schmelze².

Mit *Antimonpentachlorid* in Tetrachlorkohlenstoff Grünfärbung³.

*Fluorennatrium*⁴ Mit Natriumamid (oder Natrium und Ammoniak) bei 150°. Braungelbe, kristalline Masse. Zum Nachweis neben Anthracen und Phenanthren.

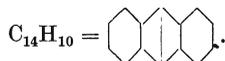
Pikrat^{5, 6}. Rote bis braunrote, kompakte Prismen, *F.* 84° (aus Äther).

*Fluorenon*⁷. Durch Oxydation mit Natriumbichromat und Eisessig. Gelbe, rhombische Tafeln, *F.* 84° (aus Alkohol). Mit Wasserdampf, wenn auch nicht leicht, flüchtig (Unterschied von Phenanthrenchinon und Anthrachinon).

*2, 7-Dinitrofluoren*⁵. Nadeln, *F.* 199—201° (aus Eisessig).

C ₁₃ H ₁₀	M. G. 166
C	94,0%
H	6,0%

282. Anthracen.



Monoklin-prismatische Tafeln (aus Alkohol)⁸, *F.* 217° (korr.)⁹, *Kp.*₇₆₀ 339,8° (korr.)¹⁰. Reines Anthracen fluoresciert (auch in benzolischer oder alkoholischer Lösung) violett, verunreinigtes gar nicht oder gelbgrünlich¹¹.

Prüfung¹². *β-Methylanthracen* läßt das aus dem Anthracen erhaltene Anthrachinon filzig erscheinen. Das Alizarin daraus zeigt eine unangenehme Nuance¹³. 80% des Methylanthracens werden in Form der Anthrachinon-*β*-carbonsäure erhalten, wenn man 20 g Anthracen mit 300 g Chromtrioxyd und 900 ccm Eisessig 10 Stunden kocht und aus dem Reaktionsprodukt durch 3maliges Auskochen mit Ammoniak und Ansäuern die Anthrachinoncarbonsäure herauslöst. Evtl. reinigt man durch nochmaliges Lösen in Ammoniak und Ausfällen. Flocken, *F.* 290—292°¹⁴.

*Phenanthren*¹⁵. Man extrahiert mit Benzol und behandelt den Extrakt rückstand mit in Nitrobenzol gelöstem *α*-Dinitrophenanthrenchinon. Zur Bestimmung in phenanthrenreichem Material extrahiert man mit Toluol und fällt als Pikrat (S. 221).

*Carbazol*¹⁵. Extrahieren mit Essigester, Lösungsmittel verdampfen, Rückstand mit Nitrobenzol und Phenanthren versetzen, wobei charakteristische, kupferglänzende Plättchen entstehen. Bestimmung als Kaliumsalz oder nach S. 397.

*Benzocarbazol*¹⁶ wird an einigen charakteristischen Absorptionsbanden der Lösung des Rohanthracens in heißem Benzol erkannt.

¹ GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ: B. **36**, 4036 (1903).

² HANS MEYER, RAUDNITZ: B. **63**, 2017 (1930).

³ HILPERT, WOLF: B. **46**, 2216 (1913).

⁴ WEISSGERBER: B. **41**, 2914 (1908).

⁵ FITTIG, SCHMITZ: A. **193**, 136 (1878).

⁶ BARBIER: A. ch. (5) **7**, 487 (1876). — KREMANN: M. **32**, 614 (1911).

⁷ SCHMIDT, WAGNER: B. **43**, 1797 (1910).

⁸ KOKSCHAROW: J. **1867**, 601. — NEGRI: G. **23 II**, 376 (1893).

⁹ GRAEBE: A. **247**, 264 (1888). ¹⁰ BURGSTALLER: Lotos Abh. **3**, 83 (1912).

¹¹ FRITZSCHE: J. pr. (1) **106**, 276 (1869).

¹² Siehe auch LUNGE, KÖHLER: Steinkohlenteer I, 621 (1912). — HOUBEN, FISCHER: Anthracen 1929, 49.

¹³ PERKIN: J. soc. Dyers Col. **1897**, Aprilheft.

¹⁴ KRASSOWSKI: Russ. **46**, 1069 (1914). — EICHHOLZ: Diss. Prag 1927.

¹⁵ BEHRENS: Rec. **21**, 252 (1902).

¹⁶ NICKELS: Ch. News **40**, 270 (1879), **41**, 92, 95, 117 (1880).

*Paraffin*¹. Mit Äther ausschütteln, diesen verdampfen, Rückstand mit rauchender Schwefelsäure erhitzen, in Wasser gießen, filtrieren, in Äther lösen und zur Wägung bringen.

Man prüft das Anthracen noch auf *Acridingehalt* (S. 411), Feuchtigkeitsgehalt, Glührückstand und Chlorgehalt².

Nachweis. Beim Schmelzen mit *Mellitsäureanhydrid*³ intensiv blauviolette Färbung. Nach Erkalten, Extrahieren mit Chloroform und Waschen mit Petroläther dunkelblaue Nadeln.

Mit *Antimonpentachlorid* in Tetrachlorkohlenstoff intensiv grüner Niederschlag. Noch 0,0008 g Anthracen neben 0,1 g Phenanthren, 0,001 g neben 0,45 g Anthrachinon nachweisbar⁴.

Mit *Tetranitromethan*⁵ rosenrote Färbung.

Geschmolzenes Anthracen löst *Chinon* mit orangegelber, *Chloranil* mit blauer, beim Abkühlen grüngelber Farbe⁶. *Styphninsäure*⁷ rubinrot, *Pikrylchlorid* braunrot, *Pikramid* blutrot⁸.

*1, 3, 5-Trinitrobenzol*⁹. Scharlachrote Nadeln, *F.* 164°.

*2, 7-Dinitroanthrachinon*¹⁰. Violette, rhombische Blättchen, *F.* 263—264° (aus Benzol).

*Pikrat*¹¹. Rubinrote, glänzende Nadeln, *F.* 138°. Wird durch Alkohol und Wasser zerlegt, ist aber bei Gegenwart von Schwefelsäure oder konz. Salzsäure beständig.

*9, 10-Dichloranthracen*¹². Lange, gelbe, glänzende Nadeln, *F.* 209—210° (aus Benzol). Sublimierbar. Alkoholische Lösung fluoresciert schön blau.

*9, 10-Dibromanthracen*¹². Gelbe Nadeln, *F.* 221—222° (aus Toluol oder Xylol)¹³. Sublimiert in langen, gelben Nadeln.

Bestimmung nach LUCK¹⁴. 1. *Ausführung nach PIRAK*. In die kochende Lösung von 1 g Anthracen in 45 ccm Eisessig eine Lösung von 15 g Chromtrioxyd in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser tropfen (1 ccm pro Minute). Wenn die Flüssigkeit einen braunen Farbton angenommen hat noch 1 ccm Oxydationsmittel zusetzen, 1/2 Stunde weiterkochen. Nach Erkalten für kurze Zeit (1/4 Stunde) in Eiswasser stellen, 400 ccm kaltes Wasser zusetzen, absitzen lassen, filtrieren. Mit kaltem Wasser neutral waschen, dann mit heißer 1proz. Natronlauge bis zum farblosen Abfließen und wieder mit heißem Wasser neutral waschen. Niederschlag in ein kleines Becherglas spülen, eintrocknen, Rückstand bei 100° trocknen. Mit 10 ccm Monohydrat 20 Minuten auf 105° erhitzen (bedecktes Becherglas). 25 ccm siedenden Eisessig zusetzen, abkühlen lassen, kurze Zeit in Eiswasser

¹ MUSPRATT: Chemie, 4. Aufl. VIII, 70 (1888).

² *Phenanthridin*: *F.* 106° (aus Benzol-Benzin 3:2). — Quecksilberchloriddoppelsalz feine Nadelchen, *F.* 195—207° (aus Wasser). — Jodmethylat gelbe Nadeln, *F.* 204,5° (aus Alkohol). — PICTET, ANKERSMIT: A. **266**, 147 (1891). — SIELISCH, SANDKE: B. **66**, 433 (1933).

³ HANS MEYER, STEINER: M. **35**, 514 (1914). — HANS MEYER, RAUDNITZ: B. **63**, 2017 (1930).

⁴ HILPERT, WOLF: B. **46**, 2216 (1913).

⁵ OSTROMISSENSKY: J. pr. (2) **84**, 491 (1911).

⁶ PFEIFFER: A. **404**, 5 (1894).

⁷ JEFREMOW: Russ. **51**, 371 (1923).

⁸ JEFREMOW: Russ. **50**, 428, 445 (1922).

⁹ SUDBOROUGH: Soc. **109**, 1344 (1916).

¹⁰ FRITZSCHE: J. pr. (1) **105**, 135 (1868). — BÖRNSTEIN: B. **59**, 2814 (1926).

¹¹ SISLEY: Bull. (4) **3**, 921 (1908).

¹² HANS MEYER, ALICE HOFMANN: M. **38**, 150 (1917).

¹³ DE BARNETT: Org. Synth. Sammelbd. **1**, 201 (1932). *F.* 226° (aus Xylol).

¹⁴ LUCK: Z. anal. **12**, 347 (1873); **13**, 251 (1874); **16**, 81 (1877) — B. **6**, 1374 (1873). — VERSMANN: Ch. News **30**, 203 (1874). — BASSET: Z. anal. **36**, 247 (1897). — NELSON, SENSEMANN: Ind. eng. ch. **14**, 956 (1922). — LEWIS: Ind. eng. ch. **10**, 425 (1918); **16**, 717 (1924). — RHODES, NICHOLS, MOORE: Ind. eng. ch. **17**, 839 (1925). — SIELISCH: Z. ang. **39**, 1248 (1926). — PIRAK: Z. ang. **41**, 231 (1928). — PIETERS, KOENEN: Ch. Week. **26**, 222 (1929).

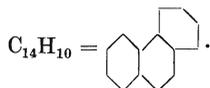
stellen, sehr vorsichtig mit 200 ccm kaltem Wasser verdünnen. Absitzen lassen, Niederschlag wie oben mit Wasser und Lauge behandeln. Auf SCHOTTschen Glasfiltertiegel oder Filterschale¹ bringen. Trocknen bei 100° zur Gewichtskonstanz. Sublimieren, Rückstand wägen. Gewicht des Anthrachinons $\times 0,8558 =$ Anthracen.

2. *Ausführung nach SIELISCH (Rütgersmethode)*. Der wie oben erhaltene und gewaschene Anthrachinonniederschlag wird noch feucht mit möglichst wenig Wasser in einen 200-ccm-Erlenmeyerkolben gebracht, mit 15 ccm klar filtrierter Lösung von 10proz. Natronlauge, die 10% Natriumhydrosulfit enthält, versetzt und wenige Minuten auf 60—80° erwärmt. Die rote Lösung wird in eine 1-l-Flasche abgesaugt. Zwischen Absaugflasche und Pumpe ist eine WOLFFSche Flasche geschaltet, die Regelung des Vakuums durch einen Glashahn ermöglicht. Vor Beginn des Filtrierens wird in die Saugflasche etwas warmes Wasser gegeben, schwach angesaugt, der Goochtiegel (Papierfilter) mit warmer, 10fach verdünnter Reduktionslösung gefüllt und, ehe die Lösung vollkommen abgeflossen ist, mit der Filtration der Anthrahydrochinonlösung begonnen, dann mit wenig warmer, verdünnter Reduktionslösung nachgespült. Während der ganzen Operation darf der Tiegel nicht leerlaufen. Der Filtrerrückstand wird nochmals, zusammen mit der Abspülflüssigkeit, von der äußeren Tiegelwand (mit verdünnter Reduktionsflüssigkeit, mit der auch der Absaugkolben ausgespült wird) abgespritzt, mit 5 ccm Hydrosulfitlösung reduziert und dies bis zum Ausbleiben der Rotfärbung wiederholt. Die roten Lösungen werden entweder mit 5 ccm konz. Wasserstoffsperoxydlösung oder durch Einblasen von staubfreier Luft in der Wärme oxydiert. Das ausgeschiedene Anthrachinon wird auf eine Glasfilterschale oder einen Glasfiltertiegel gebracht, mit heißem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und heiß in den Vakuumexsiccator gebracht. Zeitdauer der Bestimmung 3 bis 3½ Stunden, Gesamtverluste 1%.

Mikrochemischer Nachweis². Beim Eindunsten der benzolischen Lösung vorwiegend Stäbchen und Weidenblätter, beim Sublimieren außerdem 6seitige Täfelchen. Mit *Chrysammensäure* in Nitrotoluol nach dem Erkalten lange, flache Nadeln. Starker Pleochroismus (grün-gelb). Mit α -Dinitrophenanthrenchinon graublau, rhombische Krystalle.

$C_{14}H_{10}$	M. G. 178
C	94,5%
H	5,5%

283. Phenanthren.



Monokline Tafeln³, $F. 100,5^\circ$ ⁴ (aus Alkohol), $Kp. 340^\circ$ (korr.)⁵. Sublimiert in Blättchen⁶. Zeigt, auch in Lösungen, blaue Fluorescenz⁷.

Nachweis. Mit *Mellitsäureanhydrid*⁸ rote Schmelze. Die isolierte Verbindung bildet ziegelrote Krystalle.

¹ Tiegel Nr 2 G 3/5—7; Schale Nr 97 S 4/5—7.

² BEHRENS: Ch. Ztg. **26**, 1155 (1902). — EMICH: Mikrochemie 1926, 256.

³ NEGRI: G. **23 II**, 377 (1893).

⁴ SCHIFF: A. **223**, 262 (1884).

⁵ GRAEBE: A. **167**, 137 (1873).

⁶ FITTIG, OSTERMAYER: A. **166**, 363 (1873).

⁷ HAYDUCK: A. **167**, 179 (1873).

⁸ HANS MEYER, RAUDNITZ: B. **63**, 2017 (1930).

Mit 0,5proz. *Ammoniummolybdatlösung* in konz. Schwefelsäure gibt 1 Tropfen der alkoholischen Phenanthrenlösung intensive Blaufärbung, beim Erwärmen braunrot, beim Verdünnen hellolivgrün, nach Laugezusatz orangerot¹.

*Pikrat*². Goldgelbe Nadeln, *F.* 145° (korr.) aus Alkohol oder Benzol. Anwendung zur technischen Bestimmung: KRAEMER, SPILKER in LUNGE, KOEHLER: Steinkohlenteer I, 621 (1912). — PIELERS, KOENEN: Ch. Week. 26, 222 (1929).

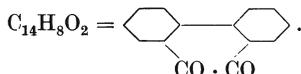
*Überführung in Phenanthrenchinon*². Man kocht die Lösung in 5 T. Eisessig unter langsamem Eintropfen der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig, destilliert die Hauptmenge des letzteren ab, fällt mit Wasser, wäscht mit heißem Wasser, erwärmt mit Natriumbisulfidlösung und fällt mit Schwefelsäure. Über das Chinon siehe weiter unten.

Bestimmung als Toluphenanthrazin: WILLIAMS: Am. soc. 43, 1911 (1921). Weiteres über Phenanthrenbestimmung S. 222.

Mikrochemischer Nachweis³. Aus Benzol Weidenblättchen, die parallel der Längsrichtung auslöschen und Additionsfarbe zeigen. Aus Eisessig 6seitige Blättchen, oft undeutlich. *Phenanthrenchinon* Nadelbüschel. Pleochroismus gelbbraun. Gibt mit *Carbazol* kupferrote, metallisch glänzende Blätter, von rautenförmigem oder 6eckigem Umriß, nicht dichroitisch. — Mit 40proz. *Überchlor-säure* schön (gelb-rot) pleochroitische, große Nadeln und Büschel des Semi-perchlorats.

$C_{14}H_{10}$	M. G. 178
C	94,5%
H	5,5%

284. Phenanthrenchinon.



Orangefarbene, lange Säulen⁴, *F.* 206,5—207,5° (korr.)⁵ aus Eisessig, Alkohol oder Benzol. Sublimiert in orangeroten Tafeln⁶. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe^{4, 6}. Bei vorsichtigem Verdünnen krystallisiert ein grünes Sulfat aus⁷.

Nachweis. Mit *Antimonpentachlorid*⁸ gibt das Chinon auch in Spuren tiefrote Lösung (Unterscheidung von Anthrachinon).

Reaktion von V. MEYER, LAUBENHEIMER⁹. Zur verdünnten Eisessiglösung fügt man einige Tropfen thiotolenhaltiges Toluol, tröpfelt unter Abkühlung konz. Schwefelsäure hinzu und versetzt nach einigen Minuten mit Wasser. Der ausgeschiedene Farbstoff geht mit violetter Farbe in Äther. Verwendet man thiophenhaltiges Benzol und schüttelt mit Chloroform aus, so färbt sich dieses smaragdgrün.

Eurhodinreaktion¹⁰. Beim Eintragen von 1, 2, 4-Triaminobenzol in die Eisessiglösung des Chinons tritt tiefrote Färbung und auf Zusatz verdünnter Lauge rotbraune Fällung ein, die sich in Äther gelb mit grüner Fluoreszenz löst. Die Base sublimiert in wolligen Krystallaggregaten.

¹ PARRY: Giorn. farm. chim. 72, 245 (1923).

² GRAEBE: A. 167, 137 (1873).

³ EMICH: Mikrochemie 1926, 257.

⁴ HAYDUCK: A. 167, 184 (1873).

⁵ KEMPF: J. pr. (2) 78, 257 (1908).

⁶ FITTIG, OSTERMAYER: A. 166, 366 (1873).

⁷ KEHRMANN, MATTISSON: B. 35, 344 (1902).

⁸ HILPERT, WOLF: B. 46, 2217 (1913).

⁹ V. MEYER, LAUBENHEIMER: B. 8, 224 (1875); 16, 1624, 2972 (1883). — ODERNHEIMER: B. 17, 1338 (1884).

¹⁰ WITT: B. 19, 445 (1886).

*Chinhydron*¹. Man kocht die schweflige saure Lösung des Chinons kurze Zeit mit Salzsäure. Lange, glänzende, schwarze Nadeln, *F.* 167—169°.

*Monoimid*². Man läßt das Chinon 2 Tage mit alkoholischem Ammoniak stehen. Goldgelbe Nadeln, *F.* 158—159°.

*Semicarbazon*³. Goldgelbe Nadeln mit 1/2 Mol Alkohol, *F.* 220° (u. Zers.) aus viel Alkohol.

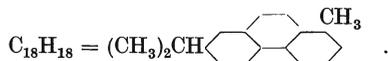
*Monoxim*⁴. Beim 1stündigen Kochen des Chinons mit Hydroxylaminchlorhydrat in einem Gemisch von 15 T. Alkohol und 2,5 T. Chloroform. Grüngelbe Nadeln (aus Alkohol), orange Blätter (aus Benzol), *F.* 158°.

Anwendung der Fe-, Co-, Ni-, Cu-Verbindungen des Oxims zur Phenanthrenbestimmung in Anthracen: PAVOLINI: *Ind. chim.* 5, 862 (1930).

Mikrochemischer Nachweis S. 221.

C ₁₄ H ₈ O ₂	M. G. 208
C	80,8%
H	3,8%

285. Reten.



Blätter, *F.* 98,5—99°⁵ (aus Alkohol), *Kp.* 390°⁶. Beginnt schon weit unter dem Siedepunkt zu sublimieren⁷. Etwas flüchtig mit Wasserdampf⁸.

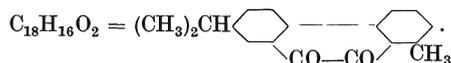
Nachweis. Beim Schmelzen mit *Mellitsäureanhydrid*⁹ carminrote Färbung. *Pikrat*^{7, 10}. Orangegelbe, glänzende Nadeln, *F.* 123—124°.

Verbindung mit *1, 3, 5-Trinitrobenzol*¹¹ gelbe Nadeln, *F.* 139—140°.

*Überführung in Retenchinon*¹². In die lauwarme Lösung von 10 g Reten in 35 ccm Eisessig gießt man langsam eine kalte Lösung von 19 g Chromtrioxyd in 100 ccm Eisessig, kocht 1—2 Stunden, läßt erkalten und wäscht die Ausscheidung mit 80proz. Alkohol, bis dieser orangegelb abfließt.

C ₁₈ H ₁₈	M. G. 234
C	92,3%
H	7,7%

286. Retenchinon.



Orangefarbene Nadeln, *F.* 197—197,5° (aus Alkohol). Sublimiert zum Teil unzersetzt.

Nachweis. Beim Erwärmen mit Alkohol und Kalilauge dunkelbordeauxrote Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, beim Wiedererwärmen zurückkehrt¹².

¹ LIEBERMANN, JACOBSON: *A.* 211, 69 (1882).

² SCHMIDT, JUNGHANS: *B.* 37, 3561 (1904).

³ SCHMIDT, SCHÄINER, GLATZ: *B.* 44, 278 (1911).

⁴ PSCHORR: *B.* 35, 2734 (1902). — MEISENHEIMER: *A.* 355, 310 (1907).

⁵ SCHULZE: *A.* 359, 131, 138 (1908).

⁶ BERTHELOT: *Bull.* (2) 8, 389 (1867).

⁷ EKSTRAND: *A.* 185, 75 (1877).

⁸ FRITZSCHE: *A.* 109, 251 (1859).

⁹ HANS MEYER, RAUDNITZ: *B.* 63, 2017 (1930).

¹⁰ JEFREMOV: *Russ.* 50, 404 (1920).

¹¹ SUDBOROUGH: *Soc.* 109, 1344 (1916).

¹² BAMBERGER, HOOKER: *A.* 229, 117 (1885).

*Chinoxalin*¹. Mit o-Phenylendiamin. Zentimeterlange, seidenglänzende, weiße Nadeln, *F.* 164° (aus Äther, Benzol oder Chloroform durch Alkohol). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwarzvioletter Farbe.

*Monoimid*¹. Goldgelbe Prismen, *F.* 109—111° (aus ammoniakhaltigem Alkohol).

*Semicarbazon*². Gelbe Nadeln, *F.* 200° (aus Pyridin).

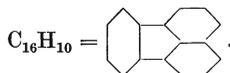
Oxim^{1,3}. Goldgelbe Nadeln, *F.* 130—131° (korr.) aus Alkohol.

Mikrochemischer Nachweis⁴. Dunkel orangefarbene, schiefwinklige Prismen (aus Essigsäure oder Nitrobenzol).

Carbazolverbindung. Mennigerote Prismen, die sich gabeln und mit strauchartiger Verästelung Aggregate von mehr als 10 mm Länge bilden können.

$C_{18}H_{16}O_2$	M. G. 264
C	81,8%
H	6,1%

287. Fluroranthen, Idryl.



Monoklin-prismatische⁵ Nadeln (aus konz. Alkohol), Tafeln (aus stark verdünntem Alkohol), *F.* 110°⁶, *Kp.*₆₀ 250—251°⁷. Sublimiert in flachen Nadeln⁸.

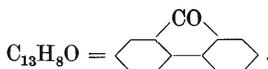
Nachweis. Mit *Mellitsäureanhydrid* braunrote Schmelze⁸.

Pikrat^{6,7}. Feine, rötlichgelbe Nadeln, *F.* 183° (aus Alkohol).

*Chinon*⁷. Rote Nadeln, *F.* 188° (aus Alkohol).

$C_{16}H_{10}$	M. G. 202
C	95,0%
H	5,0%

288. Fluorenon.



Gelbe, rhombisch-bipyramidale Krystalle⁹, *F.* 84°¹⁰ (aus Methylalkohol), *Kp.*₇₆₀ 341,5° (korr.)¹¹. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther¹². Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellviolett¹³.

Nachweis. *Phenylhydrazon*¹⁴. Lange, glänzende, gelbe, gestreifte Prismen, *F.* 151—153° (aus Alkohol).

*p-Nitrophenylhydrazon*¹⁵. Orangegelbe Nadelchen, *F.* 269° (aus Alkohol oder Benzol).

¹ BAMBERGER, HOOKER: A. **229**, 117 (1885).

² HEIDUSCHKA, SCHELLER: Arch. **248**, 98 (1910).

⁴ BEHRENS: Ch. Ztg. **26**, 1154 (1902).

³ LUX: M. **31**, 942 (1910).

⁵ GROTHE: A. **193**, 145 (1878).

⁶ GOLDSCHMIEDT: B. **10**, 2028 (1877).

⁷ FITTIG, LIEPMANN: A. **200**, 3 (1880).

⁸ HANS MEYER, RAUDNITZ: B. **63**, 2017 (1930).

⁹ FRIEDLÄNDER: Z. Kr. **1**, 623 (1877).

¹⁰ STAUDINGER, KON: A. **384**, 133 (1911).

¹¹ GRAEBE, RATEANU: A. **279**, 259 (1894).

¹² FITTIG, OSTERMAYER: A. **166**, 374 (1873).

¹³ WISLICENUS, WALDMÜLLER: B. **41**, 3339 (1908).

¹⁴ GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER: M. **16**, 808 (1895). — WISLICENUS, DEUSCH: B. **35**, 761 (1902). — WISLICENUS, RUSS: B. **43**, 2722 (1910).

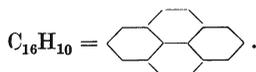
¹⁵ SCHMIDT, WAGNER: B. **43**, 1801 (1910). — PONZIO: G. **42 II**, 55 (1912).

*Oxim*¹. Hellgelbe Krystalle, *F.* 193—194° (aus Alkohol). Methyläther rötlich-gelbe Nadeln, *F.* 145—146° (aus wenig Alkohol). — Benzoat lange, hellgelbe Nadeln, *F.* 179° (aus Alkohol).

*Phenylsemicarbazon*². *F.* 222° (aus Eisessig).

C ₁₃ H ₈ O	M. G. 180
C	86,7%
H	4,4%

289. Pyren.



Monoklin-prismatische^{2,3}, in reinem Zustande ganz farblose⁴ Tafeln oder Blättchen (durch Krystallisation⁵ oder Sublimation)⁶, *F.* 149—150°⁶. Siedet unzersetzt über 360°⁷. Die Lösungen fluorescieren blau⁸.

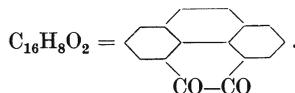
Nachweis. Mit *Tetranitromethan*⁹ dunkelvioletrote Blättchen (aus verd. alkoholischer Lösung). Wird durch heißen Alkohol zerlegt.

*Pikrat*¹⁰. Lange, glänzende, rote Nadeln, *F.* 222° (aus Alkohol).

Mikrochemischer Nachweis. Sublimat. Dünne, gestielte Rhomben¹¹.

C ₁₆ H ₁₀	M. G. 202
C	95,0%
H	5,0%

290. Pyrenchinon¹¹.



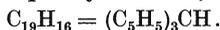
Hellziegelrote Nadeln, *F.* 282° (u. Zers.) aus Eisessig.

Mikrochemischer Nachweis¹². Aus Nitrobenzol dunkelrote Sphäroide, die durch blumenkohlähnliche Verzweigung von Stäbchen entstehen.

Chinhydron mit Hydrochinon Nadeln, 200 μ, ausgezeichnet durch auffallenden Dichroismus: axial blaßgrün, basal ziegelrot.

C ₁₆ H ₈ O ₂	M. G. 232
C	82,7%
H	3,4%

291. Triphenylmethan, Tritan.



Rhombische Krystalle¹³, *F.* 92,5° (aus Alkohol)¹⁴. Aus Benzol Rhomboeder mit 1 Mol Krystallbenzol, die an der Luft verwittern, *F.* 78,2°¹⁵, *Kp.*₇₅₄ 358—359°¹⁶.

¹ SCHMIDT, SÖLL: B. **40**, 4257 (1907).

² HINTZ: B. **10**, 2143 (1877).

³ BRUGNATELLI: A. **240**, 164 (1887).

⁴ CLAR: B. **65**, 1426 (1932). — Siehe S. 235.

⁵ Z. B. aus Aceton, Benzol.

⁶ GOLDSCHMIEDT: A. **351**, 225 (1907).

⁷ GRAEBE: A. **158**, 285 (1871).

⁸ BECCHI: B. **12**, 1978 (1879).

⁹ OSTROMISLENSKI: J. pr. (2) **84**, 496 (1911).

¹⁰ HINTZ: B. **10**, 2143 (1877).

¹¹ GOLDSCHMIEDT: M. **4**, 310 (1883). — BAMBERGER, PHILIP: A. **240**, 166 (1887).

¹² BEHRENS: Ch. Ztg. **26**, 1154 (1902).

¹³ HINTZE: Z. Kr. **9**, 536 (1884).

¹⁴ KEKULÉ, FRANCHIMONT: B. **5**, 907 (1872).

¹⁵ KURILOW: Z. phys. **23**, 551 (1897).

¹⁶ CRAFTS: J. **1878**, 67.

Nachweis. Mit *Antimonpentachlorid* in Tetrachlorkohlenstoff Grünfärbung¹.

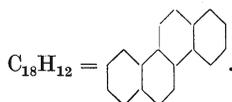
Überführung in *Triphenylcarbinol*² durch kurzes Kochen mit Salpetersäure 1,33. Rhomboedrische Krystalle, *F.* 164—165° (aus Benzol), Tafeln (aus Alkohol). Kann Wasser, Chloroform, Aceton als Krystallverbindungen aufnehmen³.

*Triphenylchlormethan*⁴. *F.* 112—113° (aus Benzol oder Ligroin). Doppelsalz mit Aluminiumchlorid dunkelgelb, mit Zinntetrachlorid orange gelb, mit Antimonpentachlorid rot.

*Trinitrotriphenylcarbinol*⁵. *F.* 172° (aus Benzol). Färbt sich mit sauren Reduktionsmitteln fuchsinrot.

$C_{19}H_{16}$	M. G. 244
C	93,4%
H	6,6%

292. Chrysen.



Farblose Tafeln⁶, *F.* 255°⁷ (aus Benzol oder Eisessig). Fluoresciert, auch in Eisessiglösung, rotviolett⁶. In Schwefelkohlenstoff unlöslich (Trennung von Pyren). Sublimierbar⁸.

Nachweis. Mit *Mellitsäureanhydrid* bordeauxrote Schmelze⁹.

Pikrat^{6, 10}. Orange gelbe bis rote, zentimeterlange Nadeln, die bei Abwesenheit von Pikrinsäure schon mit kaltem Alkohol Pseudomorphosen von Chrysen geben.

Verbindung mit *2, 7-Dinitroanthrachinon*⁶. Feine, rote Nadeln, *F.* 294° (aus Eisessig).

Mit *1, 3, 5-Trinitrobenzol*¹¹. Gelbe Nadeln, *F.* 186°.

*Dibromchrysen*¹². Farblose Nadeln, *F.* 275° (aus Essigsäureanhydrid). Sublimiert in glänzenden Nadeln.

Nitrochrysen^{12, 13}. Chromrote, dicke, prismatische Krystalle, *F.* 209° (korr.) aus Alkohol oder Eisessig. Sublimierbar.

$C_{18}H_{12}$	M. G. 228
C	94,7%
H	5,3%

¹ HILPERT, WOLF: B. **46**, 2217 (1913).

² SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS: B. **45**, 3191 (1912).

³ FREY: B. **28**, 2517 (1895). — GOMBERG: B. **36**, 384 (1903). — MEYER, TÖGEL: A. **347**, 68 (1906). — BOEDKER: Bull. (4) **3**, 727 (1908). — STADTNIKOW: B. **47**, 2142 (1914). — NORRIS: Am. soc. **38**, 711 (1916).

⁴ GOMBERG: B. **33**, 3148 (1900); **35**, 1837, 2401 (1902); **36**, 384 (1903). — NORRIS, SANDERS: Am. **25**, 60 (1901). — STEIGLITZ, LEECH: Am. soc. **36**, 289 (1914).

⁵ MEYER, TÖGEL: A. **347**, 68 (1906).

⁶ SCHMIDT: J. pr. (2) **9**, 271 (1874). — Entfärbung mit Maleinsäureanhydrid: CLAR: B. **65**, 1413 (1932).

⁷ HANSEN: B. **42**, 214 (1909). — RAUDNITZ: Priv. Mitt. 254° (korr.).

⁸ BESCHKE: A. **384**, 172 (1911).

⁹ HANS MEYER, RAUDNITZ: B. **63**, 2017 (1930).

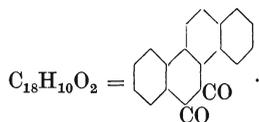
¹⁰ GALLETLY: Ch. News **10**, 243 (1864). — LIEBERMANN: A. **158**, 305 (1871).

¹¹ SUDBOROUGH: Soc. **109**, 1344 (1916).

¹² DIELS, GÄDKE: B. **60**, 145 (1927).

¹³ BAMBERGER, BURGDORF: B. **23**, 2444 (1890).

293. Chrysenchinon^{1, 2}.

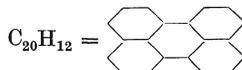


Orangerote Nadeln (aus Benzol oder Toluol), Blättchen oder Tafeln (aus Eisessig), dicke, leuchtend rote Krystalle (aus Thiophen)³, *F.* 239,5° (korr.).

Nachweis. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettstichig blauer Farbe⁴ (Disulfat). Auf Zusatz von wenig Wasser erstarrt die Lösung zu einem Brei dunkelbrauner Nadelchen (Monosulfat). — Monoxim². Orange gelbe Krystalle, *F.* 160—161° (aus Eisessig).

$C_{18}H_{10}O_2$	M. G. 258
C	83,7%
H	3,9%

294. Perylen.



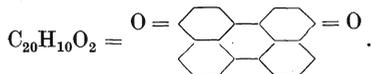
Bronzefarbene, glänzende Blätter, *F.* 264—265° (bei raschem Erhitzen) aus Benzol oder Eisessig. Sublimiert bei 350—400° in gelben, glänzenden Blättchen. Die verdünnten Lösungen fluorescieren stark blau⁵.

Nachweis. Konz. Schwefelsäure löst langsam mit rotvioletter Farbe, beim Verdünnen scheidet sich das Perylen in gelben Flocken aus⁵.

*Dibenzoylperylen*⁶. 1 Mol Perylen, 2 Mol Aluminiumchlorid und 2 Mol Benzoylchlorid werden in Schwefelkohlenstoff 12 Stunden stehengelassen, dann 6 Stunden gekocht. Die ausgeschiedene violette Aluminiumchloriddoppelverbindung wird mit Salzsäure zersetzt und Wasserdampf übergeleitet. Man krystallisiert aus Xylol um. Gelbe Kryställchen, *F.* 280—285°. Die Lösung fluoresciert prachtvoll grün.

$C_{20}H_{12}$	M. G. 252
C	95,2%
H	4,8%

295. Perylenchinon⁷.



Beim 6stündigen Kochen von feinst gepulvertem Perylen (1 g) mit 5proz. wässriger Chromsäure (200 ccm). Das bei 110° getrocknete Reaktionsprodukt

¹ SCHMIDT: J. pr. (2) **9**, 271 (1874).

² GRAEBE, HÖNIGSBERGER: A. **311**, 262 (1900).

³ DIELS, GÄDKE: B. **60**, 145 (1927).

⁴ KEHRMANN, MATTISON: B. **35**, 344 (1902).

⁵ SCHOLL, SEER, WEITZENBÖCK: B. **43**, 2203 (1910).

⁶ SCHOLL, SEER, WEITZENBÖCK: B. **43**, 2208 (1910). — ZINKE, LINNER, WOLFBAUER: B. **58**, 324 (1925).

⁷ BARTSCH: Diss. Graz 1912. — ZINKE, UNTERKREUTER: M. **40**, 407 (1919).

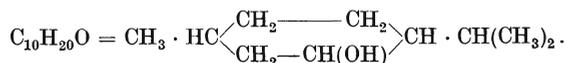
wird mit Benzol extrahiert und der Rückstand aus Nitrobenzol und dann Pyridin umkrystallisiert. Schöne, gelbe Nadeln ohne scharfen *F.*

Nachweis. Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure blutrot. Intensive Fluorescenz. Küpe kirschrot, auf Baumwolle carmin, beim Verhängen lichtgelb.

Dibenzoylperylenhydrochinon durch Benzoylieren der Küpe. Gelbe Nadelbüschel, *F.* 295—296° (aus Benzol oder Toluol).

C ₂₀ H ₁₀ O ₂	M. G. 282
C	85,1%
H	3,5%

296. Menthol.



Hexagonale Säulen oder breite Nadeln von kühlendem Geschmack und Pfefferminzgeruch, *F.* 43,5°¹, *Kp.*₇₅₈ 215,5° (korr.)². Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und konz. Salzsäure³. dl-Menthol *F.* 34,4°⁴, 35,5—36,5°⁵.

Nachweis. *Phenylurethan*⁶. Seidenglänzende Nadeln, *F.* 111—112° (aus Benzol oder Alkohol). dl-Form feine, glänzende Nadeln, *F.* 103—104°^{3, 5}.

*α-Naphthylurethan*⁷. Lange Spieße, *F.* 128°. Sintern bei 124° (aus Ligroin).

Benzoat^{8, 9} mit Benzoesäureanhydrid bei 160—170°. Trimetrisch, *F.* 54,5 bis 55°⁵ (aus verd. Alkohol).

*Saurer Bernsteinsäureester*⁹. Seidenglänzende Nadeln, *F.* 85—86° (aus Petroläther).

Saurer Phthalsäureester^{5, 9}. Prismen, *F.* 129—130° (aus Eisessig). Magnesiumsalz perlmutterglänzende Blättchen, *F.* 117—118° (u. Zers.) aus Alkohol. Cinchoninsalz *F.* 100° (u. Zers.), Nadeln aus verd. Alkohol. Brucinsalz Nadeln, *F.* 120° (u. Zers.) aus verd. Alkohol. dl-Form *F.* 132°⁵.

*Allophansäureester*¹⁰. *F.* 213°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

*Menthoxyessigsäure*⁴. *F.* 35°. Menthylester Nadeln, *F.* 91,5° (aus Methylalkohol), dicke Prismen (aus Aceton).

Bestimmung durch Acetylierung^{2, 11, 12} mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid und 10% Natriumacetat. Man kocht 1 Stunde und bestimmt dann die Acetylzahl.

Mit *Ameisensäure*: SIMMONS: Analyst 40, 491 (1915).

Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371, — *Z. anal.* 68, 325 (1926).

% Menthol = 0,701 $\frac{v}{s}$. *v* = Volumen des ausgeschiedenen Methans (0°, 760 b),

s = Gewicht der Probe in Grammen.

Durch *Ausschütteln* der mit Wasser verdünnten Probe mit *Tetrachlorkohlenstoff* und Messung der Volumzunahme¹³.

¹ Gildemeister, Hoffmann I, 468 (1928).

² POWER, KLEBER: Arch. 232, 647 (1894). — ZEITSCHEL, SCHMIDT: B. 59, 2302 (1926).

³ OPPENHEIM: A. 120, 351 (1861). ⁴ READ, GRUBB: Soc. Ind. 51, 329 (1932).

⁵ ZEITSCHEL, ECK: J. pr. (2) 133, 368 (1932).

⁶ LEUCKART: B. 20, 115 (1887). — BECKMANN: J. pr. (2) 55, 29 (1897).

⁷ NEUBERG, HIRSCHBERG: Bioch. 27, 339, 344 (1910). — BICKEL, FRENCH: Am. soc. 48, 749 (1926).

⁸ BECKMANN: A. 262, 31 (1891) — J. pr. (2) 55, 17 (1897).

⁹ PICKART, LITTLEBURY: Soc. 101, 109 (1912). ¹⁰ BÉHAL: Bull. (4) 25, 479 (1919).

¹¹ WÖHLK: B. d. pharm. Ges. 24, 292 (1914). — HUPPMANN: Pharm. Ztg. 76, 329 (1931).

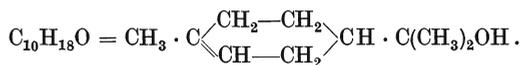
¹² ZEREWITINOFF: Z. anal. 68, 321 (1926).

¹³ HANAK: Arch. 270, 435 (1932). — Schimmel 1933, 75.

Trennung von *Menthon*. Man scheidet letzteres als Oxim ab. BECKMANN: J. pr. (2) 55, 17 (1897).

C ₁₀ H ₂₀ O	M. G. 156
C	76,9%
H	12,8%

297. α -Terpineol.



Riecht schwach fliederartig, *F.* 35°, aktive Formen 37—38°¹, *Kp.*₇₆₀ 218 bis 219°¹, *Kp.*₃ 85°².

Nachweis. *Nitrosochlorid*³. Körnige Krystalle (aus Essigester), wollige Nadeln (aus Methylalkohol), *F.* 112—113°⁴.

Nitrolpiperidid. Nadeln (aus Methylalkohol), kleine Prismen (aus Äther), *F.* 159—160° (aktive Formen *F.* 151—152°)². *Nitrolanilin*^{2,5} *F.* 155—156°.

α -Naphthylurethan. *F.* 151—152° (aus Aceton)^{6,7}.

Phenylurethan. Spröde, spießige Nadeln, *F.* 113°^{5,8} (aus verd. Methylalkohol).

*Saures Phthalat*⁹. *F.* 117°.

*3,5-Dinitrobenzoat*¹⁰. *F.* 78—79° (aus Ligroin). α -Naphthylaminoverbindung *F.* 92—94° (aus Ligroin).

Semicarbazid liefert 8-Oxydihydrocarvonsemicarbazon, *F.* 176° (aus Alkohol)⁴.

Überführung in *Terpinhydrat*, *F.* 120—122°, durch mehrtägiges Schütteln mit 5proz. Schwefelsäure.

Trennung von anderen Alkoholen¹¹. Von primären und sekundären Alkoholen durch Benzoylierung nach der Pyridinmethode und Abdestillieren des unveränderten Terpeneols mit Wasserdampf. Von Linalool durch vorsichtiges Erhitzen mit starker Ameisensäure, wobei hauptsächlich das Linalool zerstört wird.

Bestimmung bromometrisch¹² nach *M.* 658 oder in einer Auflösung von Brom in mit Bromnatrium gesättigtem Methylalkohol¹³.

Nach ZEREWITNOFF¹⁴ *M.* 371, — *Z. anal.* 68, 325 (1926).

% Terpeneol = $0,692 \frac{v}{s}$. *v* = Volumen des ausgeschiedenen Methans (0°, 760 mm), *s* = Gewicht der Probe in Grammen.

C ₁₀ H ₁₈ O	M. G. 154
C	77,9%
H	11,7%

¹ WALLACH: *A.* 275, 104 (1893); 360, 89 (1908).

² Gildemeister, Hoffmann I, 455 (1928).

³ WALLACH: *A.* 277, 121 (1893); 360, 90 (1908). — RANSAC: *Bull. Inst. Pin* 1931, 207, 223.

⁴ PERKIN: *Soc.* 85, 666 (1904). — KNOEVENAGEL: *A.* 402, 142 (1913).

⁵ RANSAC: *Bull. Inst. Pin* 1931, 207, 223.

⁶ NEUBERG, HIRSCHBERG: *Bioch.* 27, 339, 344 (1910). — BICKEL, FRENCH: *Am. soc.* 48, 749 (1926).

⁷ Schimmel 1906 II, 33.

⁸ WALLACH: *A.* 275, 104 (1893). — KNOEVENAGEL: *A.* 402, 141 (1913).

⁹ PICKARD, LEWCOCK, YATES: *Proc.* 29, 127 (1913).

¹⁰ REICHSTEIN: *Hel.* 9, 799 (1926). — RUPE, ALTENBURG: *B.* 43, 347 (1910).

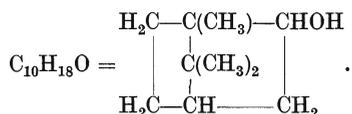
¹¹ Gildemeister, Hoffmann I, 460 (1928).

¹² KLIMONT: *Arch.* 250, 579 (1912).

¹³ KAUFMANN: *Arch.* 263, 42 (1925); 267, 1 (1929). — BRAUN: *D. Parf. Ztg.* 15, 108 (1929).

¹⁴ In Franzbranntwein. HANAK: *Arch.* 270, 435 (1932).

298. Borneol.



Nach Campher (l-Form)¹, Pfeffer (d-Form)¹ und Ambra² riechende, brennend schmeckende³, dünne, biegsame, glänzende, hexagonale Blättchen oder Tafeln⁴, *F.* 204°⁵ (aus Ligroin). Höherer *F.* (206—208°) deutet auf einen Gehalt an Isoborneol². *Kp.* 212°^{1, 3, 6}. Sublimiert langsam schon bei Zimmertemperatur¹.

Nachweis. *p*-Nitrobenzylphthalsäureester⁷. *F.* 100° (aus 80proz. Alkohol). Isoborneolderivat *F.* 87° (aus Alkohol durch Wasser).

*Phenylurethan*⁸: *M.* 368. *F.* 137—138°. Aus einem Gemisch von Borneol und Campher, das in warmem Petroleum (*F.* 170—180°) gelöst ist, wird durch Phenylisocyanat nur das Borneol gefällt.

α-Naphthylurethan⁹. *M.* 369. Prismen, *F.* 132° (aus Ligroin)¹⁰.

Chloralverbindung^{6, 11}. Harte Prismen, *F.* 55—56° (aus Alkohol, Äther oder Benzol). Isoborneolverbindung zähflüssig.

Bromalverbindung^{6, 12}. Monoklin-sphenoidische Prismen, *F.* 105—109° (aus Toluol). Isoborneolverbindung wird langsam fest, *F.* 71—72° (aus Petroläther). *p*-Nitrobenzoat¹³. *F.* 137° (aus Alkohol).

Trennung von Isoborneol¹⁴. Durch fraktionierte Krystallisation der Derivate. Die Borneolabkömmlinge sind schwerer löslich¹⁵.

*Isoborneol*¹⁶. Hexagonale, dünne Tafeln mit positiver Doppelbrechung, *F.* 217° (im geschlossenen Rohre). Aus Petroläther. Sublimierbar¹⁷.

Unterscheidung der Borneole von Linalool, Geraniol und Terpeneol¹⁸. Die Acetylderivate der Borneole sind beständig gegen wässrige Permanganatlösung. Durch Ermittlung der Verseifungszahl lassen sie sich fast quantitativ bestimmen.

Unterscheidung der Borneole nach TSCHUGAJEW¹⁹. Mit Salpetersäure 1,4 entwickelt nur Borneol rote Dämpfe.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF²⁰: *M.* 371. — *Z. anal.* 68, 325 (1926). Die Methode ist auf ±1% genau. % Borneol = 0,692 $\frac{v}{s}$; *v* = Volumen des ausgeschiedenen Methans (0°, 760 mm), *s* = Gewicht der Probe in Grammen²¹. Als Lösungsmittel empfehlen sich Toluol und Xylol.

¹ PLOWMAN: Arch. **205**, 238 (1874).

² Gildemeister, Hoffmann I, 478 (1928).

³ PELOUZE: C. r. **11**, 366 (1840).

⁴ TRAUBE: J. pr. (2) **49**, 3 (1894).

⁵ v. SOBBE: J. pr. (2) **77**, 511 (1908).

⁶ BERTRAM, WALBAUM: J. pr. (2) **49**, 3, 11 (1894).

⁷ REID: Am. soc. **39**, 1252 (1917).

⁸ WEEHUIZEN: Ph. Week. **55**, 1470 (1918); **56**, 299 (1919).

⁹ NEUBERG, HIRSCHBERG: Bioch. **27**, 339 (1910).

¹⁰ BICKEL, FRENCH: Am. soc. **48**, 749 (1926). *F.* 127°. — Isoborneolderivat *F.* 130° (aus Ligroin).

¹¹ HALLER: C. r. **112**, 144 (1891). — MINGUIN: C. r. **132**, 1574 (1901).

¹² MINGUIN: Bull. (3) **27**, 689 (1902).

¹³ Rosenthaler 89 (1923).

¹⁴ Gildemeister, Hoffmann I, 477 (1928).

¹⁵ Isoborneol geht beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid in Camphen über, das durch fraktionierte Destillation vom Borneolester getrennt werden kann.

¹⁶ TRAUBE: J. pr. (2) **49**, 4 (1894).

¹⁷ BERTRAM, WALBAUM: J. pr. (2) **49**, 2 (1894). — KONDAKOW: J. pr. (2) **65**, 227 (1902).

¹⁸ Schimmel **1913 I**, 125.

¹⁹ TSCHUGAJEW: Ch. Ztg. **26**, 1224 (1902). — HESSE: B. **39**, 1144 (1906). — ASCHAN: A. **383**, 19 (1911); **410**, 238 (1915).

²⁰ ZEREWITINOFF: Z. anal. **68**, 321 (1926).

²¹ TSCHELINZEW arbeitet mit Propylmagnesiumjodid: Russ. **45**, 1914, 1920 (1913).

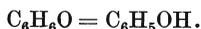
Bestimmung von *Borneol und Isoborneol nebeneinander*¹. Man verestert durch 1 stündiges Kochen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure, nimmt in Xylol auf, wäscht mit Wasser und Bicarbonat und macht eine Methoxylbestimmung, aus deren Resultat die Menge des Isoborneolmethyläthers berechnet wird.

Durch Acetylieren in Xylollösung und Bestimmung der Esterzahl: Gilde-meister, Hoffmann I, 480 (1928).

Mikrochemischer Nachweis². Sublimat Blätter mit hie und da 6eckigem Umriß. In Ligroin mit *Brom* flache Nadeln. Pleochroismus (farblos-gelb). Gerade Auslöschung, lebhafte Polarisationsfarben. Mit *Ferricyanwasserstoffsäure* Nadeln.

C ₁₀ H ₁₈ O	M. G. 154
C	77,9%
H	11,7%

299. Phenol.



Nadeln von charakteristischem Geruch³. Reines Phenol zerfließt nicht und bleibt an der Luft dauernd farblos⁴. *F.* 43°⁵, *Kp.*₇₇₀ 183°⁵, *Kp.*₂₅ 90,2°⁶. Der *F.* wird durch Spuren Wasser stark erniedrigt⁴. 8,2 T. lösen sich bei 15° in 100 T. Wasser und 100 T. Phenol lösen bei 10° 37,41 T. Wasser⁵. Schmeckt süßlich.

Nachweis. Mit neutraler, ca. 0,5proz. *Eisenchloridlösung*⁷ bis 1 : 1000 erkennbare Violettfärbung. Die Reaktion bleibt in alkoholischer Lösung (schon bei 3% Alkohol auf 100 Wasser) aus, ebenso bei Gegenwart von Säuren (selbst Milchsäure), überschüssigem Reagens und gewissen Neutralsalzen (Chlornatrium).

Mit *MILLON'S Reagens*⁸ beim Kochen gelber Niederschlag, der in Salpetersäure mit tieferer Farbe löslich ist. Anwendung zu colorimetrischen Bestimmungen: *BACH*: *Z. anal.* **50**, 737 (1911). Empfindlichkeit 1 : 200000.

*Indophenolreaktion*⁹. Beim schwachen Erwärmen ammoniakalischer Phenollösung mit einigen Tropfen 5proz. Chlorkalklösung Blaufärbung. Empfindlichkeit 1 : 7000. Mit Natriumhypobromit chromgrün, bei 1 : 10000 hellgrün. Mit Chloramin: *ROJAHN, STRUFFMANN*: *Ap.Ztg.* **41**, 658 (1926).

*Reaktion von LIEBERMANN*¹⁰. Beim Schütteln mit 5% Kaliumnitrit haltender konz. Schwefelsäure. Färbung braun, grün, dann blau.

Mit wenig *p-Nitrosophenol*¹¹ und etwas konz. Schwefelsäure und ebenso mit *Chinonchlorimid*¹² tiefrote Färbung, die nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Lauge in Blau umschlägt.

Beim Aufkochen von mit 2 Vol. konz. Schwefelsäure versetzter Phenollösung mit einigen Tropfen *Benzaldehyd*¹³ und Zusatz von Lauge nach dem Erkalten und Verdünnen violettblaue Färbung. Empfindlichkeit 0,0005 g Phenol in 1 ccm Lösung. Der Farbstoff läßt sich mit Äther ausschütteln.

¹ HESSE: *B.* **41**, 1141 (1906).

² EMICH: *Mikrochemie* 1926, 250.

³ LAURENT: *A. ch.* (3) **3**, 198 (1842).

⁴ WEGER: *Z. ang.* **22**, 393 (1909).

⁵ SCHOORL: *Ph. Week.* **40**, 570 (1903).

⁶ KAHLBAUM: *Z. phys.* **26**, 604 (1898).

⁷ SCHIFF: *A.* **159**, 165 (1871). — RASCHIG: *Z. ang.* **20**, 2066 (1907). — CLAAZ: *Arch.* **253**, 365 (1915).

⁸ ALMÉN: *J.* **1878**, 1679. — PLUGGE: *Z. anal.* **11**, 173 (1872) — *Arch.* **228**, 9 (1890).

⁹ LEX: *B.* **3**, 458 (1870). — RASCHIG: *Z. ang.* **20**, 2069 (1907). — ESCAICH: *J. pharm. chim.* (7) **22**, 598 (1920).

¹⁰ LIEBERMANN: *B.* **7**, 247, 806, 1098 (1874). — KRAEMER: *B.* **17**, 1877 (1884). — BRUNNER, CHUIT: *B.* **21**, 249 (1888). — DECKER, SSOLOLINA: *B.* **36**, 2894 (1903).

¹¹ BAEYER, CARO: *B.* **7**, 966 (1874).

¹² HIRSCH: *B.* **13**, 1909 (1880).

¹³ MELZER: *Z. anal.* **37**, 345 (1898).

*Tetrabromcyclohexadienon*¹. Mit überschüssigem Bromwasser gelblichweißer Niederschlag, der durch Natriumamalgam in Phenol zurückverwandelt wird. Empfindlichkeit 1 : 50000. Durch Kochen mit Alkohol und Fällern der konz. Lösung mit Wasser erhält man *Tribromphenol*. Feine, farblose Nadeln, *F.* 92°. Riecht eigentümlich nach Rauch.

*Trijodphenol*². Die wässrige Phenollösung wird 5 Minuten mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Sodalösung stehengelassen, dann mit 5 ccm 3*n*-Schwefelsäure gefällt. Bis 1 : 250000 farbloser Niederschlag. Nadeln, *F.* 157° (aus verd. Alkohol).

Nachweis als *Azofarbstoff*³. Absorptionsspektrum des Farbstoffs mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid: In Aceton blau 5675 Max.Å, Alkohol bräunlichrot 5050 Max.Å, Wasser bräunlichgelb 4750 Max.Å. Die Kupplung verläuft nahezu quantitativ⁴.

p-Brombenzolsulfonat⁵. *F.* 115,5° (aus Alkohol).

α -Naphthylurethan⁶. *F.* 132—133° (aus Ligroin).

*Diphenylurethan*⁷. *F.* 104—105° (aus Ligroin).

p-*Diphenylurethan*⁸. *F.* 173° (aus Alkohol oder Benzol).

p-Nitrophenylurethan⁹. Hellgelbe Nadeln, *F.* 161° (aus Äther, Alkohol oder Benzol).

3, 5-Dinitrobenzoat¹⁰. *F.* 145—146° (aus 95proz. Alkohol).

*Diphenylcarbamidsäurephenylester*⁷. *F.* 104—105°. *M.* 366.

p-Nitrobenzyläther¹¹. *F.* 91° (aus Alkohol durch Wasser).

*Phenoxyessigsäure*¹². *F.* 98—99° (aus Wasser)¹³.

Bestimmung nach MESSINGER, VORTMANN¹⁴. Die verdünnte Lösung wird 5 Minuten mit gleichen Mengen $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und $\frac{n}{10}$ -Sodalösung stehengelassen, dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Thiosulfat und Stärke zurücktitriert. Die Methode ist genau, auch bei Gegenwart von Pyridin¹⁵.

Nach KOPPESCHAAR¹⁶. In einer Stöpselflasche werden 25—35 ccm der Phenollösung (ca. 1 : 1000) mit je 50 ccm $\frac{n}{100}$ -Bromkalium- und $\frac{n}{500}$ -Kaliumbromatlösung und 5 ccm konz. Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Stunde geschüttelt. Die Reaktionstemperatur darf 20° nicht übersteigen. Nun fügt man 10 ccm Jodkaliumlösung (125 g im Liter) hinzu und titriert nach einigen Minuten mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat zurück. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat = 0,08 Brom = 0,00156 Phenol. Subtrahiert man für jeden Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, der zur Bindung des frei ge-

¹ LANDOLT: B. **4**, 770 (1871). — CLOETTA, SCHAER: Arch. **218**, 252, 259 (1881). — WILKIE: Soc. Ind. **30**, 403 (1911). — ANSELMINO, MANDKE: Ap.Ztg. **28**, 214 (1913). — CONTZEN: Ch. Ztg. **56**, 683 (1932).

² WILKIE: Soc. Ind. **30**, 403 (1911).

³ PALKIN, WALES: Am. soc. **46**, 1488 (1924).

⁴ RIEGLER: Bul. soc. sc. Bucuresci **8**, 51 (1899).

⁵ SEKERA: Am. soc. **55**, 421 (1933).

⁶ FRENCH, WIRTEL: Am. soc. **48**, 1736 (1926).

⁷ HERZOG: B. **40**, 1833 (1907).

⁸ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

⁹ VAN HOOGSTRATEN: Rec. **51**, 426 (1932).

¹⁰ BROWN, KREMERS: Am. pharm. ass. **11**, 607 (1922). — PHILLIPS, KEENAN: Am. soc. **53**, 1926 (1931).

¹¹ REID: Am. soc. **39**, 306 (1917).

¹² KOELSCH: Am. soc. **53**, 304 (1931).

¹³ WERBA: Diss. Prag 1932.

¹⁴ MESSINGER, VORTMANN: B. **23**, 275 (1890). — WILKIE: Soc. Ind. **30**, 398 (1911). — REDMANN, WEITH, BROOK: Ind. eng. ch. **5**, 832 (1913).

¹⁵ HATCHER, SKIRROW: Am. soc. **39**, 1940 (1917).

¹⁶ KOPPESCHAAR: Z. anal. **15**, 234 (1876). — SEUBERT: Arch. **218**, 326 (1881). — LLOYD: Am. soc. **27**, 16 (1905). — OLIVIER: Rec. **28**, 354 (1909). — REDMAN, RHODES: Ind. eng. ch. **4**, 655 (1912). — DEL MUNDO, PHILIPP: J. Sc. **33**, 363 (1927). — KOLTHOFF: Ph. Week. **69**, 1147 (1932).

machten Jods verbraucht wurde, 0,00156 von 0,0469, so erhält man die angewendete Menge Phenol.

Die Methode ist bei Abwesenheit anderer Phenole ganz genau.

*Methode von ROSENTHALER*¹. Man füllt die wässrige Phenollösung mit Bromwasser auf 100 ccm auf, schüttelt, filtriert, treibt das Brom durch einen Luftstrom aus und titriert einen aliquoten Teil der Flüssigkeit mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und Methylrot.

Bestimmung als Tetrabromcyclohexadienon²: 10 ccm der ca. 0,1 mol. Phenollösung in 40 ccm gesättigtes Bromwasser pipettieren, das 1 g Natriumacetat enthält, 10 Minuten unter Umschwenken stehenlassen. Niederschlag auf Filtertiegel 1 G 3 mit verd. Bromwasser waschen und im Vakuumexsiccator trocknen, oder dem Filtrat 2 g Kalomel zusetzen, bis zum Verschwinden des Broms schütteln, mit Bromkresolgrün und $\frac{n}{10}$ -Lauge titrieren. Blinde Probe mit 40 ccm Bromwasser. Auf $\pm 2\%$ genau.

Titration mit Naphthalindiazoniumchlorid: WALTHER, LACHMANN: C. 1930 II, 663. Die Methode ist auf 2% genau.

Titration mit Permanganat: HELPER: Z. anal. 50, 361 (1911). — PENCE: Ind. eng. ch. 5, 218 (1913).

Bestimmung nach SCHRYVER: M. 305. Auf $\pm 2\%$ genau.

Mikrochemischer Nachweis³. *Chinon*. Gelbe bis braune Spieße (fest, mit alkoh. Phenollösung) 1 : 1000. Braune Nadeln und Spieße (Benzollösung mit alkoh. Phenol) 1 : 2000.

α -Naphthochinon (alkoh. Lösung). Braune Nadelbüschel 1 : 100 000.

p-Nitrosodimethylanilin (fest, mit wässriger Phenollösung, etwas Kaliumnitrit und Essigsäure). Gelbe, kurze Prismen und Nadeln am Reagens, 1 : 10 000.

C ₆ H ₆ O	M. G. 94
C	76,6%
H	6,4%

300. Anisol.



Flüssigkeit, *F.* — 37,2°⁴, *Kp.*₇₆₀ 153,8°⁵, *Kp.*₅₀ 74,9°⁶.

Nachweis. Mit MECKES *Reagens*⁷ stundenlang beständige, dunkelgrüne Färbung⁸.

Mit *Vanillin* und Salzsäure kirschrot⁹.

Überführung in *4'-Nitro-4-methoxybenzophenon*¹⁰ mit p-Nitrobenzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. *F.* 120,5—121° (aus Alkohol).

Bestimmung nach ZEISEL: M. 495.

C ₇ H ₈ O	M. G. 108
C	77,8%
H	7,4%
CH ₃ O	28,7%

¹ ROSENTHALER: Pharm. acta Hel. 6, 179, 209 (1931).

² MASCARELLI: G. 39 I, 180 (1909). — AUTENRIETH, BEUTEL: Arch. 248, 119 (1910). — KOLTHOFF, LINGANE: Ph. Week. 69, 1147 (1932).

³ KLEIN, SIERSCH, LINSER: Öst. Bot. Z. 80, 228 (1931).

⁴ TIMMERMANS: Bull. soc. ch. Belg. 25, 300 (1911).

⁵ TIMMERMANS: Bull. soc. ch. Belg. 24, 244 (1910).

⁶ v. RECHENBERG: Destillation 245 (1923).

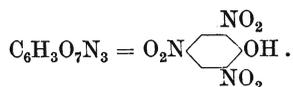
⁷ 0,5 g selenige Säure in 100 g konz. Schwefelsäure: MECKE: Z. öff. 5, 351 (1899).

⁸ LEVINE: J. Lab. clin. med. 11, 809 (1926).

⁹ MCDOWALL: Soc. 1928, 1324.

¹⁰ UNDERWOOD, BARIL, TOONE: Am. soc. 52, 4089 (1930).

301. Pikrinsäure.



Rhombisch-pyramidale¹, hellgelbe Blätter (aus Wasser), Säulen (aus Äther), dünne Tafeln (aus Alkohol), *F.* 122,5°². Beim Fällen wässriger Lösungen mit verd. Salzsäure oder Umkrystallisieren aus Ligroin oder konz. Salzsäure farblos³. Verpufft bei raschem Erhitzen; bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt sublimierbar⁴.

Nachweis. Man kocht mit Zinkstaub⁵ (Bildung von Triaminophenol), filtriert und schüttelt mit Luft. Violette bis blaue Färbung (Aminodiiminophenol). Oder man reduziert mit Salzsäure, setzt zur farblosen Flüssigkeit 10 Tropfen Wasserstoffsperoxyd und überschichtet mit Ammoniak. Saure Schicht rotviolett, alkalische blauviolett. Nach dem Umschütteln (bei saurer Reaktion) wird die ganze Flüssigkeit blau⁶.

*Isopurpursäurereaktion*⁷. Man versetzt die eingedampfte Lösung mit Ammoniak und Cyankalium und dampft wieder ein. Noch $\frac{1}{20}$ mg ist an der blutroten Farbe erkennbar.

*Nitronpikrat*⁸. Kleine, citronengelbe, zu Büscheln vereinigte Nadelchen (aus siedender, wässriger Lösung). Empfindlichkeitsgrenze unter 1 : 250000.

Bestimmung durch *Titration* mit $\frac{n}{10}$ -Kalilauge oder Bariumhydroxyd und Phenolphthalein⁹, Lacmoid⁹, Poirrierblau¹⁰, Helianthin¹⁰ oder Methylrot¹¹.

Jodometrische Bestimmung¹². Das durch Jodkalium und Kaliumjodat in Freiheit gesetzte Jod (1 Pikrinsäure = 1 Jod) wird mit Thiosulfat und Stärke titriert. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat = 22,9 mg Pikrinsäure.

Titration nach KNECHT, HIBBERT¹³: *M.* 621. Eine Nitrogruppe verbraucht 6 Titantrichlorid.

Methode von LIMPRICHT. *M.* 618. Man titriert in saurer Lösung mit Jod zurück¹⁴.

Bestimmung mit *Nitron*¹⁵. Man fällt die siedende schwefelsaure Lösung mit Nitronacetat. Der Niederschlag wird bei 110° getrocknet. Gefundenes Gewicht $\times \frac{2,29}{5,41} =$ Pikrinsäure.

*Methode von FRANÇOIS, SEGUIN*¹⁶. Die 0,05—0,1 g Pikrinsäure enthaltende wässrige Lösung wird mit der Lösung von 10 g Kupfersulfat und 50 ccm konz. Ammoniak in 250 ccm Wasser gefällt, bis die Flüssigkeit blau ist, nach 1 Stunde

¹ BRUGNATELLI: *Z. Kr.* **24**, 274 (1895). — WÜLFING: *Z. Kr.* **25**, 457 (1896). — FELS: *Z. Kr.* **32**, 385 (1900).

² KÖRNER: *J.* **1867**, 616.

³ MARCKWALD: *B.* **33**, 1128 (1900). — STEPANOW: *A.* **373**, 219 (1910).

⁴ BERTHELOT: *A. ch.* (6) **16**, 21 (1889).

⁵ BIGINELLI: *Ann. Chim. appl.* **14**, 209 (1924).

⁶ RODILLON: *J. pharm. chim.* (7) **12**, 177 (1915).

⁷ RYMSZA: *Diss. Dorpat* 1896.

⁸ BUSCH, BLUME: *B.* **38**, 4056 (1905).

⁹ KÜSTER: *B.* **27**, 1102 (1894). — FEDER: *Z. Nahr.* **12**, 216 (1906).

¹⁰ IMBERT, ASTRUC: *C. r.* **130**, 36 (1900). ¹¹ MINOVICI, KOLLO: *C.* **1915 I**, 1229.

¹² SCHWARZ: *M.* **19**, 141 (1898). — FEDER: *Z. anal.* **48**, 198 (1909). — BUSCH, BLUME: *Z. ang.* **21**, 355 (1908). — DESVERGNES: *A. ch. anal. appl.* (2) **7**, 97 (1925).

¹³ SINNAT: *Proc.* **21**, 297 (1905). — KNECHT, HIBBERT: *B.* **40**, 3819 (1907). — WEIL: *M.* **29**, 901 (1908). — BOON, OGILVIE: *C.* **1917 I**, 130. — VAN DUIN: *C.* **1919 IV**, 768. — FLORENTIN, VANDENBERGHE: *Bull.* (4) **27**, 160 (1920).

¹⁴ FLORENTIN, VANDENBERGHE: *Bull.* (4) **27**, 158 (1920).

¹⁵ BUSCH, BLUME: *Z. ang.* **21**, 355 (1908). — DESVERGNES: *A. ch. anal. appl.* (2) **7**, 95 (1925). — COPE, BARAB: *Am. soc.* **39**, 509 (1917).

¹⁶ FRANÇOIS, SEGUIN: *J. pharm. chim.* (8) **12**, 433 (1930).

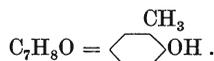
der Niederschlag $[C_6H_2(NO_2)_3OH]_2Cu \cdot 2NH_3$ in der Kälte getrocknet. Menge $\times 0,7563 =$ Pikrinsäure.

Trennung von Trinitrobenzoesäure mit Silbernitrat: KRAUZ, TUREK: Chem. Obzor 4, 213 (1929).

Mikrochemischer Nachweis. Brechungsindices 1,56, 1,95. Der große Unterschied ist bemerkenswert¹. Ein in die Lösung eingelegter Seidenfaden zeigt noch bei 1 : 110000 erkennbare Gelbfärbung^{2, 3}. Ammoniakalische Kupferlösung fällt gelbgrüne, nadelförmige, hexagonale oder sargdeckelähnliche, polarisierende Krystalle. Empfindlichkeit 1 : 80000^{2, 4}.

$C_6H_3O_7N_3$	M. G. 229
C	31,4%
H	1,3%
N	18,3%

302. o-Kresol.



Krystalle von starkem, reinem, angenehmem Carbolgeruch, der sich rasch verflüchtigt⁵, $F. 30,75-30,78^\circ$ ⁶, $Kp. 760 190,8^\circ$ ⁷. Ist zu 2,5% in Wasser löslich⁸.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid*^{5, 9} tiefviolettblaue Färbung, die rasch über Grün in schmutziges Gelb übergeht.

p-Brombenzolsulfonat¹⁰. $F. 78-79^\circ$ (aus Alkohol).

Phenylurethan¹¹. $F. 141^\circ$.

α -Naphthylurethan¹². $F. 141-142^\circ$ (aus Ligroin).

Diphenylurethan¹³. $F. 72-73^\circ$ (aus Ligroin).

p-Diphenylurethan¹⁴. $F. 151^\circ$ (aus Alkohol oder Benzol).

p-Nitrobenzyläther¹⁵. $F. 89,7^\circ$ (aus 76proz. Alkohol).

3, 5-Dinitrobenzoat¹⁶. Platten, $F. 138,4^\circ$ (aus 95proz. Alkohol).

o-Kresoxyessigsäure¹⁷. $F. 151-152^\circ$ (aus Wasser).

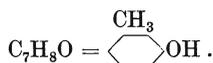
Bestimmung durch Bromierung¹⁸ wie bei *m*-Kresol, nur muß der Kolbenhals verlängert und es muß 48—72 Stunden bromiert werden. Die $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Titration wieder auftretende Blaufärbung wird zurücktitriert und dem Werte zugerechnet. — Mischungen der Kresole sind ausnahmslos schon nach 24 Stunden quantitativ bromiert.

Nach SCHRYVER: *M.* 305. Auf $\pm 2\%$ genau.

Bestimmung aus der Schmelzpunktskurve mit Cineol: POTTER, WILLIAMS: Soc. Ind. 51, 59 (1932).

- ¹ EMICH: Mikrochemie 1926, 239. ² RYMSZA: Diss. Dorpat 1896.
³ GRÜNHUT: Z. anal. 38, 780 (1899).
⁴ PELLERIN: Bull. sc. pharm. 33, 202 (1926).
⁵ CLEMMENSEN: B. 47, 61 (1914). ⁶ BRIDGMAN: Phys. Rev. (2) 3, 184 (1914).
⁷ PINETTE: A. 243, 37 (1888). ⁸ GRUBER: Arch. Hyg. 17, 618 (1893).
⁹ BARTH: A. 154, 361 (1870). — JACOBSEN: B. 11, 572 (1878). — TIEMANN, SCHOTTEN: B. 11, 770 (1878).
¹⁰ SEKERA: Am. soc. 55, 421 (1933).
¹¹ WEEHUIZEN: Rec. 37, 267 (1919).
¹² FRENCH, WIRTEL: Am. soc. 48, 1736 (1926).
¹³ HERZOG: B. 40, 1833 (1907). ¹⁴ MORGAN, PETTET: Soc. 1931, 1124.
¹⁵ REID: Am. soc. 39, 306 (1917).
¹⁶ PHILLIPS, KEENAN: Am. soc. 53, 1926 (1931).
¹⁷ KOELSCH: Am. soc. 53, 1926 (1931). — WERBA: Diss. Prag 1932.
¹⁸ DANKWORTH, SIEBLER: Arch. 264, 441 (1926). — JÄRVINEN: Z. anal. 71, 108 (1927); 73, 446 (1928). — DUMONT: J. pharm. Belg. 12, 1, 21, 41, 65, 87 (1930).

303. m-Kresol.



Riecht sehr schwach nach Leder¹, *F.* 10,9°², *Kp.* 201,8° (korr.)³. In 0,53 Vol.-% in Wasser löslich⁴.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* sehr beständige rotviolette Färbung¹.

p-Brombenzolsulfonat⁵. *F.* 69—70° (aus Alkohol).

*Phenylurethan*⁶. *F.* 121—122°.

α-Naphthylurethan⁷. *F.* 127—128° (aus Ligroin).

*Diphenylurethan*⁸. *F.* 100—101,5° (aus Ligroin).

p-Diphenylurethan⁹. *F.* 164° (aus Alkohol oder Benzol).

p-Nitrobenzyläther¹⁰. *F.* 51° (aus 95proz. Alkohol durch Wasser).

3, 5-Dinitrobenzoat¹¹. Platten, *F.* 165,4° (aus 95proz. Alkohol).

m-Kresoxyessigsäure¹². *F.* 102—103° (aus Wasser).

Farbstoff mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid¹³. Absorptionsspektrum: In Aceton blau 5850 Max.Å, Alkohol purpurrot 5200 Max.Å, Wasser rotbraun 4900 Max.Å.

Bestimmung durch Bromierung¹⁴. Man stellt ein Glaseimerchen in einen Schliff-Erlenmeyer und beschickt es mit 10 ccm 20proz. Jodkaliumlösung. In den Kolben werden nacheinander 30 ccm ⁿ/₁₀-Kaliumbromat, 25 ccm der Probe und 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 + 5) gebracht und durchgemischt. Schließlich werden noch rasch 10 ccm Bromkaliumlösung (1 + 4) zugefügt, der Kühler angesetzt und wieder vorsichtig umgeschwenkt. Nach ¹/₄ Stunde wird das Eimerchen zum Kippen gebracht, gut umgeschwenkt und nach 5 Minuten titriert.

RASCHIG-Methode¹⁵. 5 g Kresol werden mit 10 ccm 20proz. Oleum 1 Stunde auf 95° erhitzt, abgekühlt, 50 ccm 80proz. Salpetersäure zugegeben, nach Ablauf der Reaktion noch 1 Stunde stehengelassen, in eine Schale gegossen, 2 mal mit je 25 ccm Wasser nachgespült, am nächsten Tage das ausgeschiedene Trinitrokresol gesammelt und zur Wägung gebracht.

Bestimmung nach ROSENTHALER wie bei Phenol S. 232. 1 ccm ⁿ/₁₀-Lauge = 2,701 mg m-Kresol¹⁶.

C ₇ H ₈ O	M. G. 108
C	77,8%
H	7,4%

¹ CLEMMENSEN: B. **47**, 61 (1914).

² KENDALL: Am. soc. **36**, 1236 (1914).

³ MASSE, LEROUX: Bull. (4) **21**, 3 (1917).

⁴ GRUBER: Arch. Hyg. **17**, 618 (1893).

⁵ SEKERA: Am. soc. **55**, 421 (1933).

⁶ WEEHUIZEN: Rec. **37**, 267 (1919).

⁷ FRENCH, WIRTEL: Am. soc. **48**, 1736 (1926).

⁸ HERZOG: B. **40**, 1833 (1907).

⁹ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

¹⁰ REID: Am. soc. **39**, 306 (1917).

¹¹ PALKIN, WALES: Am. soc. **46**, 1488 (1924).

¹² KOELSCH: Am. soc. **53**, 304 (1931). — WERBA: Diss. Prag 1932.

¹³ PALKIN, WALES: Am. soc. **46**, 1488 (1924).

¹⁴ DANKWORTH, SIEBLER: Arch. **264**, 441 (1926). — JÄRVINEN: Z. anal. **71**, 108 (1927); **73**, 446 (1928). — DUMONT: J. pharm. Belg. **12**, 1, 21, 41, 65, 87 (1930).

¹⁵ RASCHIG: Z. ang. **13**, 760 (1900) — Pharm. Ztg. **53**, 99 (1908). — DITZ: Z. ang. **13**, 1051 (1900). — WESENBERG: Pharm. Ztg. **50**, 280 (1905). — EGER: Pharm. Ztg. **52**, 1049 (1907). — EMDÉ, RUNNE: Arch. **246**, 418 (1908). — HERZOG: Pharm. Ztg. **53**, 8, 141 (1908). — SAKURIN: Russ. J. chem. Ind. **6**, 966 (1929).

¹⁶ RASCHIG: Pharm. acta Hel. **6**, 209 (1931).

304. p-Kresol.



Prismen¹, *F.* 36°². Der Geruch erinnert an Pferdeställe³. *Kp.*₇₆₀ 202,1°². Löslich in Wasser zu 1,8 Vol.-%⁴.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid*^{3, 5} rein tiefblaue Färbung, die nach einigen Stunden verschwindet.

p-Brombenzolsulfonat⁶. *F.* 100° (aus Alkohol).

*Phenylurethan*⁷. *F.* 114°.

α-Naphthylurethan⁸. *F.* 114° (aus Ligroin).

*Diphenylurethan*⁹. *F.* 93—94° (aus Ligroin).

p-Diphenylurethan¹⁰. *F.* 198° (aus Alkohol oder Benzol).

p-Tolyl-4-nitrobenzyläther¹¹. *F.* 88° (aus 76proz. Alkohol).

3, 5-Dinitrobenzoat¹². Platten, *F.* 188,6° (aus 95proz. Alkohol).

p-Kresoxyessigsäure¹³. *F.* 125—126° (aus Wasser).

Absorptionsspektrum des Farbstoffs mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid: In Aceton blau 5900 Max.Å, Alkohol purpur 5400 Max.Å, Wasser orange 5000 Max.Å¹⁴.

Bestimmung mit *Brom* wie bei *o*-Kresol S. 234.

Mikrochemischer Nachweis der *Kresole*¹⁵. Man löst die *Kresole* in dem andert-halb-fachen Volumen Essigsäure, setzt in kleinen Anteilen ebensoviel konz. Salpetersäure zu und erwärmt gelinde bis zum Aufhören der Reaktion. Der Abdampfungsrückstand wird mit Wasser und Kaliumhydroxyd in Lösung gebracht und diese bis zum Entstehen einer Randkruste eingengt. Am leichtesten krystallisiert das *Dinitro-o-kresolat*, in orangegelben Spießeln, später, dasselbe umsäuend, kommen dunkelrote Körner des *Dinitro-p-kresolats* zum Vorschein. Das *Trinitro-m-kresolat* bleibt in der braunen Mutterlauge gelöst, die auf Zusatz einer starken Säure *Trinitro-m-kresol* als weißes, langsam zu Nadelchen krystallisierendes Pulver fallen läßt.

Trennung und Bestimmung der niederen Phenole als Arylglykolsäuren: DRP. 79514 (1894). — FISCHER: *Abh. z. K. d. Kohle* **2**, 236 (1918). — STEINKOPF, HÖPNER: *J. pr.* (2) **113**, 137 (1926). — BRÜCKNER: *Z. ang.* **41**, 1044 (1928). — HOLZMANN, PILAT: *Brennstoffch.* **11**, 409 (1930). — WERBA: *Diss. Prag* 1932.

C ₇ H ₈ O	M. G. 108
C	77,8%
H	7,4%

¹ KÖRNER: *J.* **1867**, 682.

² FOX, BARKER: *Soc. Ind.* **37**, 269 (1918). — BELLUCCI, GRASSI: *G.* **43 II**, 720 (1913).

³ CLEMMENSEN: *B.* **47**, 61 (1914).

⁴ GRUBER: *Arch. Hyg.* **17**, 618 (1893).

⁵ BARTH: *A.* **154**, 358 (1870). — TIEMANN, SCHOTTEN: *B.* **11**, 770 (1878).

⁶ SEKERA: *Am. soc.* **55**, 421 (1933).

⁷ LEUCKART: *J. pr.* (2) **41**, 319 (1890).

⁸ FRENCH, WIRTEL: *Am. soc.* **48**, 1736 (1926).

⁹ HERZOG: *B.* **40**, 1833 (1907).

¹⁰ MORGAN, PETTET: *Soc.* **1931**, 1124.

¹¹ REID: *Am. soc.* **39**, 307 (1917).

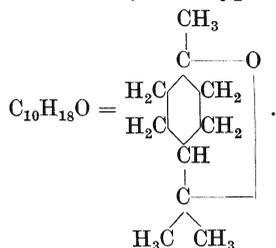
¹² PHILLIPS, KEENAN: *Am. soc.* **53**, 1926 (1931).

¹³ KOELSCH: *Am. soc.* **53**, 304 (1931). — WERBA: *Diss. Prag* 1932.

¹⁴ PALKIN, WALES: *Am. soc.* **46**, 1488 (1924).

¹⁵ BEHRENS: *Z. anal.* **42**, 150 (1903).

305. Cineol, Eucalyptol.



Campherähnlich riechende Flüssigkeit, *F.* 1,3°, *Kp.*₇₆₄ 176—177°¹.

Nachweis als *Cineolsäure*². 6 ccm Öl werden mit 30 g Permanganat in 450 g Wasser bis zum Verschwinden der Farbe erwärmt (ca. 9 Stunden), mit Wasserdampf behandelt, filtriert, eingedampft, mit Alkohol extrahiert. Abdampfdruckstand mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Ausscheidung wird in Äther gelöst, eingedampft und aus der 20fachen Menge Wasser umkrystallisiert. Farblose, ziemlich große Krystalle, oft Zwillinge, *F.* 197° (u. Zers.).

Mit *Jodol*³. Man trägt in Cineol unter Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Sättigung Jodol ein, filtriert heiß und krystallisiert die beim Erkalten ausgeschiedene Verbindung aus Benzol oder Alkohol um. Schöne, glänzende, gelblichgrüne Krystalle, *F.* 112° (u. Zers.). Wird beim Erwärmen mit Natronlauge gespalten.

Mit *Brom*⁴. In das mit Eis gekühlte, mit Petroläther verdünnte Öl wird Brom getropft, bis ein ziegelroter Niederschlag auftritt. Aus dem Filtrat nach kurzem Stehen prachtvolle, rote, prismatische Krystalle oder Nadeln, die im Einschlußrohr ohne Erwärmen in farbloses Cinentetrbromid übergehen, *F.* 125,5° (aus Chloroform-Petroläther).

Mit *Jod*^{4, 5}. Zu mit Petroläther verdünntem Cineol wird eine gesättigte Lösung von Jod in Petroläther gegeben. Nach dem Eindunsten erhält man lange, dunkelgrüne Nadeln des Dijodids. Ungleich beständiger als das Bromid.

Mit *Bromwasserstoff*. Siehe unten und POWER, LEES: Soc. 81, 1590 (1902). *F.* 56—57°.

Mit *Phenolen*. Cineol gibt mit α - und β -Naphthol^{6, 7, 8}, Brenzcatechin⁷, Pyrogallol⁹, Resorcin^{9, 10}, Thymol⁷ und den Kresolen^{7, 11} Verbindungen, die zum Teil zu quantitativen Bestimmungen verwertet werden können.

Bestimmung nach der *Resorcinmethode*¹⁰. Man fällt mit dem doppelten Volumen 20proz. Resorcinlösung. Die abgepreßte Fällung (evtl. Impfen) wird mit Lauge zerlegt und im Cassiakölbchen das Volumen des abgeschiedenen Cineols bestimmt.

¹ Gildemeister, Hoffmann I, 663 (1928). — BERRY, SWANSON: Perf. Rec. 23, 273 (1932).

² WALLACH, GILDEMEISTER: A. 246, 268 (1888).

³ HIRSCHSOHN: Pharm. Ztg. Rußl. 1893, 49. — BERTRAM, WALBAUM: Arch. 235, 178 (1897). — POWER, LEES: Soc. 81, 1590 (1902). — EARL: Soc. Ind. 37, 274 (1918). — VAN DEN DRIESEN-MAREEUW: Ph. Week. 64, 189 (1927).

⁴ WALLACH, BRASS: A. 225, 303 (1884); 230, 227 (1885); 248, 280 (1888).

⁵ KRAUT, WAHLFORS: A. 128, 294 (1863). — Besser mit angesäuertem Jodjodkaliumlösung. FROMM, FLUCK: A. 405, 177 (1914).

⁶ DRP. 100551 (1899). ⁷ BELLUCI, GRASSI: G. 43 II, 712 (1913).

⁸ WALKER: Soc. Ind. 42, 497 (1923). — COCKING: Perf. Rec. 15, 10 (1924). — Gildemeister, Hoffmann I, 767 (1928).

⁹ BERTRAM, WALBAUM: B. 35, 1210 (1902).

¹⁰ Schimmel 1907 II, 31; 1908 I, 44; 1915 II, 15; 1926, 52.

¹¹ COCKING: Perf. Rec. 11, 281 (1920); 12, 339 (1921) — Pharm. J. 105, 81 (1920); 118, 725 (1927). — Schimmel 1921, 65. — BENNET, SALAMON: Perf. Rec. 12, 11 (1921). — BERRY: Perf. Rec. 20, 159 (1929). — RECLAIRE: Perf. Rec. 20, 398 (1929). — Gildemeister, Hoffmann I, 767 (1928); III, 358 (1931).

*Cresineolmethode*¹. 3 g Öl werden mit 2,1 g o-Kresol gemischt. Aus dem Erstarrungspunkt der Verbindung „Cresineol“, *F.* 55,8°, wird mit Hilfe einer graphischen Tabelle der gesuchte Wert ermittelt.

*Naphtholmethode*² ganz analog. Die α-Naphtholverbindung hat den Vorteil, nicht hygroskopisch zu sein.

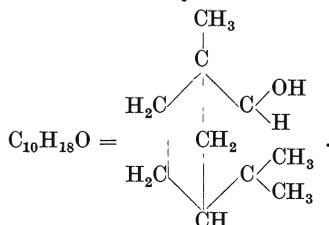
Bestimmung aus dem *Erstarrungspunkt*: KLEBER, v. RECHENBERG: *J. pr.* (2) **101**, 171 (1921). — Schimmel **1921**, 25; **1925**, 115; **1926**, 51; **1933**, 101. — Gilde-meister, Hoffmann I, 769 (1928); III, 359 (1931).

Bestimmung mit *Bromwasserstoff*³. Durch Fällen der Petrolätherlösung mit trockenem Bromwasserstoff bei starker Abkühlung. Geeignet für die Bestimmung geringer Cineolmengen, wo alle anderen Methoden versagen.

Nach FROMM, FLUCK⁴. Mit ⁿ/₁₀-Jodjodkaliumlösung und verd. Salzsäure schütteln, im Filtrat unverbrauchtes Jod zurücktitrieren. 1 Cineol = 1 Jod.

C ₁₀ H ₁₈ O	M. G. 154
C	77,9%
H	11,7%

306. Fenchylalkohol.



Harte Krystalle von durchdringendem Schimmelgeruch, der entfernt auch an Borneol erinnert^{5, 6}, *F.* 49°⁷, *Kp.*₇₅₀ 200—200,5°^{5, 7}. Leicht flüchtig mit Wasserdampf⁵.

Nachweis. *Oxalat*⁸. *F.* 92,5—93,5° (aus Alkohol). Das rac. Oxalat, lange Blätter, hat *F.* 100,5—101,5° (aus Alkohol).

*Phenylurethan*⁶. Breite Nadeln oder Blättchen, *F.* 82—82,5° (aus verd. Alkohol). Inaktive Form *F.* 88°.

Phthalestersäure^{6, 9}. *F.* 146,5° (aus verd. Alkohol oder Benzol-Ligroin). Inaktives Derivat *F.* 143°. Magnesiumsalz *F.* 290—295° (aus verd. Alkohol).

p-Chlorbenzoat⁸. Nadeln, *F.* 73—74° (aus Alkohol).

p-Nitrobenzoat⁸. Schwach gelbe Nadeln, *F.* 108—109° (aus Alkohol oder Eisessig).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371 — *Z. anal.* **68**, 325 (1926).

C ₁₀ H ₁₈ O	M. G. 154
C	77,9%
H	11,7%

¹ COCKING: *Perf. Rec.* **11**, 281 (1920); **12**, 339 (1921) — *Pharm. J.* **105**, 81 (1920); **118**, 725 (1927). — Schimmel **1921**, 65. — BENNET, SALAMON: *Perf. Rec.* **12**, 11 (1921). — BERRY: *Perf. Rec.* **20**, 159 (1929). — RECLAIRE: *Perf. Rec.* **20**, 398 (1929). — Gilde-meister, Hoffmann I, 767 (1928); III, 358 (1931). — BERRY, SWANSON: *Perf. Rec.* **23**, 412 (1932).

² WALKER: *Soc. Ind.* **42**, 497 (1923). — COCKING: *Perf. Rec.* **15**, 10 (1924). — Gilde-meister, Hoffmann I, 765 (1928).

³ HELL, RITTER: *B.* **17**, 2609 (1884). — WALLACH, GILDEMEISTER: *A.* **246**, 281 (1888). — Gilde-meister, Hoffmann I, 765 (1928).

⁴ FROMM, FLUCK: *A.* **405**, 178 (1914).

⁵ WALLACH: *A.* **263**, 145 (1891).

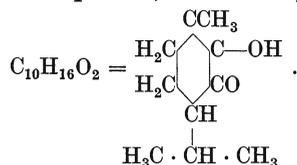
⁶ BERTRAM, HELLE: *J. pr.* (2) **61**, 296 (1900).

⁷ NAMETKIN, SELIWANOFF: *J. pr.* (2) **106**, 25 (1923).

⁸ CHRIST: *A.* **417**, 278 (1918).

⁹ NAMETKIN: *J. pr.* (2) **106**, 29 (1923).

307. Diosphenol, Buccocampher.



Monoklin-prismatische Nadeln oder Prismen (aus Alkohol-Äther)¹, *F.* 83—84°² Sublimierbar³. Riecht in der Wärme stechend und mentholähnlich⁴. Reduziert Fehling und ammoniakalische Silberlösung^{5, 6}.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* dunkelgrüne Färbung⁷.

*Phenylurethan*⁸. *F.* 113°.

Beim 2stündigen Erhitzen mit konz. *Salzsäure* auf 150—180° entsteht fast quantitativ⁹ *Thymol*².

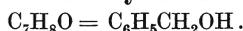
Oxydation mit *Ozon*^{2, 5, 8} liefert glatt α -Isopropyl- γ -aceto-n-buttersäure, *F.* 41°. Semicarbazonsäure *F.* 157°.

Mit *alkalischer Bromlösung* entsteht α -Isopropylglutarsäure, *F.* 94—95°.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$C_{10}H_{16}O_2$	M. G. 168
C	71,4%
H	9,5%

308. Benzylalkohol.



Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, *F.* —15,7°¹⁰, *Kp.*₇₆₂ 205,5°, *Kp.*₁₀₀ 141,2°, *Kp.*₁₀ 92,6°¹¹. Nimmt beim Stehen an der Luft Bittermandelgeruch an¹². Die Chlorcalciumverbindung ist zur Isolierung geeignet^{13, 14}.

Nachweis. *Semicarbazon des Brenztraubensäureesters*¹⁵: *M.* 299. *F.* 176°.

Phthalestersäure^{14, 16}. Prismen, *F.* 106—107° (aus Benzol oder Alkohol).

p-Nitrobenzylphthalsäureester¹⁷. *F.* 83° (aus 76 proz. Alkohol).

*Phenylurethan*¹⁸. *F.* 78°.

α -Naphthylurethan¹⁹. *F.* 134,5° (aus Ligroin).

p-Diphenylurethan²⁰. *F.* 156° (aus Alkohol oder Benzol).

α -Nitrophenylurethan²¹. Kleine, gelbe Nadeln, *F.* 157° (aus Alkohol oder Benzol).

*Allophansäureester*²². *F.* 121° (aus Alkohol).

Oxalat^{12, 14, 23}. *F.* 81,5—82° (aus Alkohol). Nicht anwendbar bei Gegenwart anderer primärer Alkohole.

¹ CATHEIN: Z. Kr. **6**, 194 (1882).

² SEMMLER, MCKENZIE: B. **39**, 1164 (1906).

³ FLÜCKIGER, HANBURG: Pharmacographia London **1874**, 100.

⁴ WALLACH: A. **414**, 339 (1918).

⁵ SPICA: G. **15**, 195 (1885). — SHIMOYAMA: Arch. **226**, 403 (1888).

⁶ CUSMANO: C. **1922 III**, 48. ⁷ Gildemeister, Hoffmann I, 621 (1928).

⁸ ASAHINA, MITUHORI: J. pharm. soc. Japan **1922**, Nr 482 (1922).

⁹ Neben wenig Carvacrol. ¹⁰ LAUFFER: Am. Perf. **25**, 301 (1930).

¹¹ KAHLBAUM: Z. physiol. **26**, 583 (1898).

¹² Gildemeister, Hoffmann I, 446 (1928). ¹³ R. MEYER: B. **14**, 2395 (1881).

¹⁴ HOJENBOS, COPPENS: Rec. **50**, 1046 (1931). — LEONHARDT, WASICKY: Arch. **270**, 249 (1932).

¹⁵ BOUVEAULT: C. r. **138**, 984 (1904). — MASSON: C. r. **149**, 631 (1909).

¹⁶ Schimmel **1903 II**, 15. ¹⁷ REID: Am. soc. **39**, 1251 (1917). ¹⁸ Schimmel **1899 I**, 27.

¹⁹ FRENCH, BICKEL: Am. soc. **48**, 749 (1926). ²⁰ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

²¹ HOOGSTATEN: Rec. **51**, 426 (1932). ²² BÉHAL: Bull. (4) **25**, 479 (1919).

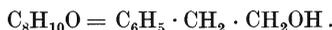
²³ PFAU: Perf. Rec. **16**, 190 (1925).

Oxydation zu Benzoessäure: CANNIZZARO: A. 88, 129 (1853).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: M. 371 — Z. anal. 68, 325 (1926).

C ₇ H ₈ O	M. G. 108
C	77,8%
H	7,4%

309. β -Phenyläthylalkohol.



Eigentümlich aromatisch, aber milde und schwach riechende Flüssigkeit, die mit der Zeit durch Oxydation etwas honigartigen Geruch annimmt¹, *Kp.*₇₁₀ 220 bis 222°¹, *Kp.*₁₄ 104—105°². Die Chlorcalciumverbindung ist zur Reinigung geeignet^{1, 3}. Beim Destillieren über trockenem Kaliumhydroxyd entsteht Styrol⁴.

Nachweis. *Phenylurethan*⁵. *F.* 80° (aus Methylalkohol).

*Diphenylurethan*¹. *F.* 99—100°.

α -*Naphthylurethan*⁶. *F.* 119° (aus Ligroin).

p-*Nitrobenzylphthalsäureester*⁷. *F.* 84,3° (aus 76proz. Alkohol).

*Phthalestersäure*¹. *F.* 188—189°.

*Allophansäureester*⁸. *F.* 186° (aus Alkohol).

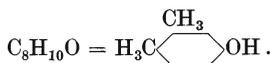
Oxydation zu Benzoessäure: WALBAUM: B. 33, 1904, 2299 (1900).

Zu *Phenylacetaldehyd*: RADZISZEWSKI: B. 9, 373 (1876). — WALBAUM: B. 33, 1904, 2299 (1900). — GRIGNARD: A. ch. (8) 10, 27 (1907). — GRIMAL: C. r. 144, 434 (1907).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: M 371 — Z. anal. 68, 325 (1926).

C ₈ H ₁₀ O	M. G. 122
C	78,7%
H	8,2%

310. *As.* *o*-Xylenol.



Anscheinend rhombische Oktaeder (aus Alkohol)⁹, Nadeln (aus Wasser), *F.* 62,5°¹⁰, *Kp.*₇₅₇ 225° (korr.)⁹.

Nachweis. *Natriumsalz*⁹. Nadeln, sehr schwer löslich in konz. Natronlauge.

*Pikrat*¹¹. Chromgelbe Krystalle, *F.* 83,3° (aus Alkohol).

p-*Diphenylurethan*¹². *F.* 183° (aus Alkohol, Benzol oder Benzol-Ligroin).

3, 4-Dimethyl-1-phenoxyessigsäure^{13, 14}. Nadeln (aus Benzol), dünne Platten (aus Alkohol-Aceton), *F.* 162,5°.

*3, 5-Dinitrobenzoessäureester*¹⁵. Nadeln, *F.* 181,6° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: M. 371.

¹ Gildemeister, Hoffmann I, 448 (1928).

² GRIGNARD: C. r. 138, 1049 (1904).

³ HESSE, ZEITSCHER: J. pr. (2) 66, 489 (1902).

⁴ Dient zum Nachweis. SABETAY: Ann. chim. anal. appl. 11, 193 (1929).

⁵ BROOKS: Am. soc. 33, 1767 (1911). — WOHL, BERTHOLD: B. 43, 2184 (1910).

⁶ FRENCH, BICKEL: Am. soc. 48, 749 (1926).

⁷ REID: Am. soc. 39, 1251 (1917).

⁸ BÉHAL: Bull. (4) 25, 479 (1919).

⁹ JACOBSEN: B. 11, 24, 28 (1878).

¹⁰ JACOBSEN: B. 17, 161 (1884).

¹¹ BARIL, HAUBER: Am. soc. 53, 1087 (1931).

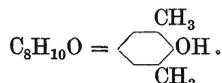
¹² MORGAN, PETTET: Soc. 1931, 1124.

¹³ GLUUD, BREUER: Abh. K. Kohle 1917 II, 257.

¹⁴ WERBA: Diss. Prag 1932.

¹⁵ PHILLIPS, KEENAN: Am. soc. 53, 1924 (1931).

311. Vic. m-Xylenol.



Blättchen oder flache Nadeln¹, *F.* 49°^{2,3}, *Kp.* 205°³.

Nachweis. *Pikrat*⁴. Orangegelbe Krystalle, *F.* 50—53°.

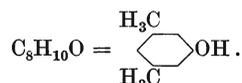
p-Diphenylurethan⁵. *F.* 198° (aus Alkohol, Benzol oder Benzol-Ligroin).

*1, 3-Dimethyl-2-phenoxyessigsäure*⁶. *F.* 193,5° (aus Wasser).

*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*⁷. Tafeln, *F.* 158,8° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

312. Symm. m-Xylenol.



Nadeln, *F.* 68° (aus Wasser)⁸, *Kp.* 219,5°⁹. Sublimierbar⁸.

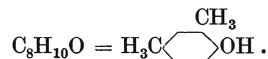
Nachweis. *p*-Diphenylurethan⁵. *F.* 150° (aus Alkohol, Benzol oder Benzol-Ligroin).

*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*⁷. Stäbe, *F.* 195,4° (aus 95proz. Alkohol).

*1, 3-Dimethyl-5-phenoxyessigsäure*⁶. *F.* 86° (aus Alkohol oder Benzol).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

313. m-Xylenol.



Nadeln, *F.* 25,4—26°¹⁰, *Kp.* 211,5° (korr.)¹¹, *Kp.*₅₀ 136°¹². Natriumsalz in Lauge leicht löslich¹².

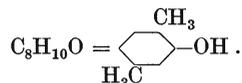
Nachweis. *p*-Diphenylurethan⁵. *F.* 184° (aus Alkohol, Benzol oder Benzol-Ligroin).

*3, 5-Dinitrobenzoat*⁷. Tafeln, *F.* 164,6° (aus 95proz. Alkohol).

1, 3-Dimethyl-6-phenoxyessigsäure^{6,13}. Nadelchen, *F.* 141,6° (aus Benzol).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

314. p-Xylenol.



Monoklin-prismatische¹⁴ Krystalle, *F.* 74,5° (aus Alkohol)¹¹, *Kp.*₇₆₂ 211,5°¹¹. Sublimierbar. Mit Wasserdampf flüchtig¹¹.

Nachweis. *Pikrat*⁴. Orange Krystalle, *F.* 81—82°.

p-Diphenylurethan⁵. *F.* 162° (aus Alkohol, Benzol oder Benzol-Ligroin).

*3, 5-Dinitrobenzoat*⁷. Nadeln, *F.* 137,2° (aus 95proz. Alkohol).

¹ JACOBSEN: B. **12**, 607 (1879).

² NÖLTING: B. **21**, 2829 (1888).

³ GATTERMANN: A. **357**, 327 (1907).

⁴ BARIL, HAUBER: Am. soc. **53**, 1087 (1931).

⁵ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

⁶ WERBA: Diss. Prag 1932.

⁷ PHILLIPS, KEENAN: Am. soc. **53**, 1924 (1931).

⁸ NÖLTING, FOREL: B. **18**, 2679 (1885). — ARMSTRONG, WILSON: Ch. News **83**, 46 (1901).

⁹ TÖHL: B. **18**, 362 (1885).

¹⁰ JACOBSEN: B. **18**, 3464 (1885).

¹¹ JACOBSEN: B. **11**, 24, 28 (1878).

¹² AUWERS, CAMPENHAUSEN: B. **29**, 1129 (1896).

¹³ GLUUD, BREUER: Abh. K. Kohle **1917 II**, 257.

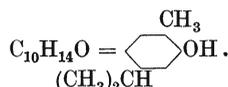
¹⁴ JÄGER: Z. Kr. **38**, 92 (1904).

2, 5-Dimethyl-1-phenoxyessigsäure^{1, 2}. Nadeln, *F.* 118° (aus Ligroin).

Bestimmung nach ZEREWITNOFF: *M.* 371.

C ₈ H ₁₀ O	M. G. 122
C	78,7%
H	8,2%

315. Carvacrol.



Dickflüssiges Öl, riecht in der Hitze stechend³, *F.* 0,5—1°⁴, *Kp.* 236—237°^{3, 4, 5}, *Kp.*₁₆ 119°⁶. Kann der alkalischen Lösung durch Äther entzogen⁴ und auch aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf übergetrieben werden⁷.

Nachweis. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung Grünfärbung⁴.

Mit Selenigschwefelsäure⁸ glänzend grün, an den Gefäßwänden zugleich rotbraun. Die Färbung ist mehrere Stunden beständig.

Mit Natriumhydroxyd und Chloroform⁹ beim Erwärmen Rotfärbung.

Phenylurethan^{5, 10}. Längliche Nadeln, *F.* 138° (aus Ligroin oder Alkohol).

p-Diphenylurethan¹¹. *F.* 166° (aus Alkohol oder Benzol).

3, 5-Dinitrobenzoat¹². *F.* 76—77° (aus 95proz. Alkohol).

Carvacryloxyessigsäure¹³. *F.* 150—151° (aus Wasser).

Nitrosoverbindung¹⁴. Gelbliche Nadeln, *F.* 153° (aus verd. Alkohol). Unterschied von Thymol, das einen amorphen Niederschlag gibt. Benzoylderivat¹⁵ *F.* 85—87°.

Nachweis als Azofarbstoff mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid¹⁶. In Aceton 6050 Å (blau), Alkohol 5450 Å (purpur), Wasser 5100— Å (rot).

Bestimmung nach ZEREWITNOFF¹⁷: *M.* 371. Als Lösungsmittel eignen sich besonders Toluol und Xylol.

Proz.Carvacrol = $0,674 \frac{v}{s}$; *v* = Volumen des ausgeschiedenen Methans (0°, 760 mm), *s* = Gewicht der Probe in Grammen.

Nach KREMERS, SCHREINER¹⁸. Eine abgemessene Lösung des Öls im gleichen Volumen Petroläther wird so oft mit 5proz. Kalilauge geschüttelt, bis keine Volumverminderung mehr stattfindet. Die alkalische Lösung wird dann mit 5proz. Kalilauge auf 100—200 ccm aufgefüllt, 10 ccm der Lösung mit einem geringen Überschuß an ⁿ/₁₀-Jodlösung versetzt, der Niederschlag (C₁₀H₁₂J₂O) abfiltriert, Filtrat schwach angesäuert, auf 500 ccm verdünnt und in 100 ccm mit ⁿ/₁₀-Thiosulfat zurücktitriert. 1 Carvacrol = 4 J.

¹ GLUUD, BREUER: Abh. K. Kohle **1917 II**, 257.

² WERBA: Diss. Prag 1932.

³ JACOBSEN: B. **11**, 1060 (1878).

⁴ JAHNS: B. **15**, 817 (1882).

⁵ GILDEMEISTER: Arch. **233**, 188 (1895).

⁶ SEMMLER: B. **25**, 3353 (1892).

⁷ KLAGES: B. **32**, 1517 (1899).

⁸ LEVINE: J. Lab. clin. med. **11**, 809 (1926).

⁹ GILDEMEISTER, STEPHAN: Arch. **235**, 592 (1897).

¹⁰ GOLDSCHMIDT: B. **26**, 2086 (1893). — WEEHUIZEN: Rec. **37**, 356 (1918). — SHERK: Am. J. Pharm. **93**, 8 (1921).

¹¹ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

¹² BROWN, KREMERS: J. Am. pharm. Ass. **11**, 607 (1922).

¹³ KOELSCH: Am. soc. **53**, 304 (1931).

¹⁴ BAEYER: B. **28**, 647 (1895). — KLAGES: B. **32**, 1518 (1899). — WEEHUIZEN: Rec. **37**, 356 (1918).

¹⁵ SHERK: Am. J. Pharm. **93**, 8 (1921).

¹⁶ PALKIN, WALES: Am. soc. **46**, 1488 (1924).

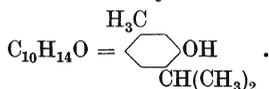
¹⁷ ZEREWITNOFF: Z. anal. **68**, 321 (1926).

¹⁸ KREMERS, SCHREINER: Pharm. Rev. **1897**, 1.

Nach VERLEY-BÖLSING (Acetylzahl): *M.* 336.
 Nach GILDEMEISTER (Cassiakölbchen) S. 281.

C ₁₀ H ₁₄ O	M. G. 150
C	80,0%
H	9,3%

316. Thymol.



Nach Thymian riechende Platten, ditrigonal-skalenoedrisch¹, *F.* 50—51,5°² (aus Eisessig, Aceton oder Essigester), *Kp.*₇₄₉ 233—234° (korr.)². Gibt auch in alkoholischer Lösung keine Eisenchloridreaktion. Kann mit 5—10proz. Lauge ausgeschüttelt werden. Geht aus alkalischer Lösung in Äther³ und mit Wasserdampf über⁴.

Nachweis. Mit *Selenigschwefelsäure*⁵ schönes Farbenspiel: gelb, blau, purpur, kirschrot und glänzend grün nach- und nebeneinander.

Mit MILLON'S *Reagens*⁶ gibt die wässrige Lösung beim Kochen Trübung, dann rotviolette, beim Erkalten wieder trübe Lösung. Bis 1 : 16000.

*Nitrosothymol*⁷. *F.* 169—170° (korr.) aus Benzol + 10% Ligroin. Benzoylderivat⁸ *F.* 109—110,5°.

p-Brombenzolsulfonat⁹. *F.* 103,5° (aus Alkohol).

*Phenylurethan*¹⁰. *F.* 107—107,5° (aus Petroleum 170—200°).

α-Naphthylurethan¹¹. *F.* 160° (aus Ligroin).

p-Diphenylurethan¹². *F.* 194° (aus Alkohol oder Benzol).

3, 5-Dinitrobenzoat¹³. Farblose Nadeln, *F.* 103° (aus 95proz. Alkohol).

4-Nitrobenzyläther¹⁴. *F.* 85,5° (aus 81proz. Alkohol).

*Thymoxyessigsäure*¹⁵. *F.* 148—149° (aus Wasser).

Nachweis als *Farbstoff mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid*¹⁶. Absorptionsspektrum: In Aceton blau 6100 Max. Å, Alkohol purpur 5600 — Max. Å, Wasser rot 5150 Max. Å.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF¹⁷: *M.* 371. Proz. Thymol = $0,674 \frac{v}{s}$; *v* = Volumen des ausgeschiedenen Methans (0°, 760 mm), *s* = Gewichte der Probe in Grammen.

¹ POPE: Soc. **75**, 464 (1899).

² MELDRUM: Ch. News **111**, 193 (1915). — JAEGER: Z. an. **101**, 133 (1917). — Gilde-meister, Hoffmann I, 597 (1928).

³ STOERMER, KIPPE: B. **36**, 3994 (1903). ⁴ KLAGES: B. **32**, 1517 (1899).

⁵ LEVINE: J. Lab. clin. med. **11**, 809 (1926).

⁶ HIRSCHSOHN: Z. anal. **22**, 574 (1883).

⁷ KLAGES: B. **32**, 1518 (1899). — BAEYER: B. **28**, 647 (1895). — BORNTRÄGER: Z. anal. **29**, 573 (1899). — BARGELLI: G. **53**, 234 (1923). — Thymolmethyl- und Äthyläther werden durch salpetrige Säure in alkoholischer Salzsäure in Nitrosothymol umgewandelt. Verwendung zum Nachweis neben Carvacrol, Anisol und o-Kresol: KLINGSTEDT, SUNDSTRÖM: J. pr. (2) **116** (1927).

⁸ SHERK: Diss. Wisconsin 1920. — Schimmel **1920**, 161.

⁹ SEKERA: Am. soc. **55**, 421 (1933).

¹⁰ SEMMLER, MCKENZIE: B. **39**, 1163 (1906). — ELZE: Ch. Ztg. **34**, 1029 (1910). — WEEHUIZEN: Ph. Week. **56**, 299 (1919).

¹¹ FRENCH, WIRTEL: Am. soc. **48**, 1736 (1926).

¹² MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

¹³ BROWN, KREMERS: J. Am. pharm. Ass. **11**, 607 (1912). — PHILLIPS, KEENAN: Am. soc. **53**, 1926 (1931).

¹⁴ REID: Am. soc. **39**, 307 (1917).

¹⁵ KOELSCH: Am. soc. **53**, 304 (1931).

¹⁶ PALKIN, WALES: Am. soc. **46**, 1488 (1924).

¹⁷ ZEREWITINOFF: Z. anal. **68**, 325 (1926).

Als *Di-Quecksilberthymolacetat*¹. Etwa 0,5 g Quecksilberoxyd in 1,5 ccm Eisessig lösen, etwa 0,1 g Thymol einrühren, mit 1 ccm Wasser verdünnen, 1/2 Stunde mit Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzen. Mit Wasser verdünnen, nach 10 Minuten filtrieren, mit warmer 1proz. Essigsäure waschen. Salpetersäure zum Gesamtfiltrat geben, auf etwa 160 ccm verdünnen, Quecksilber mit ⁿ/₁₀-Ammoniumrhodanid und Ferrisulfat auf Gelbbraun titrieren. Auf ±0,6% genau.

Nach KOPPESCHAAR². 0,1—0,5 g Thymol mit 1—2 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 100 ccm Wasser versetzen, Bromdämpfe einfallen lassen, bis nach gutem Schütteln beträchtlicher Überschuß vorhanden. Nach 1/2 Stunde 5 ccm Schwefelkohlenstoff und 5 ccm 20proz. Jodkalium zugeben. Mit ⁿ/₁₀-Thiosulfat titrieren. Noch etwas Jodkalium zusetzen, wenn kein Jod mehr frei wird, Thiosulfat ablesen. 5 ccm 2proz. Kaliumjodat zusetzen, umschütteln, wieder mit Thiosulfat titrieren. Differenz zwischen 1. Ablesung (ca. 5—15 ccm Thiosulfat) und 2. Ablesung entspricht der frei gewordenen Bromwasserstoffmenge (2 Mol HBr = 1 Thymol). 1 ccm ⁿ/₁₀-Thiosulfat = 0,0075056 g Thymol.

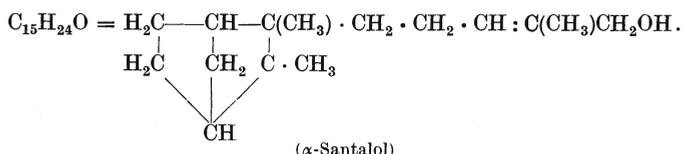
Nach MESSINGER, VORTMANN: B. **23**, 2754 (1890). — J. pr. (2) **61**, 247 (1900). — KREMERS, SCHREINER³: Pharm. Rev. **14**, 221 (1896). — MOLES, MARQUINA: An. soc. esp. fis. quim. II **17**, 59 (1919). — WILKIE: Soc. Ind. **30**, 398 (1911). — REDMAN, WEITH, BROCK: Ind. eng. ch. **5**, 831 (1913). — SEIDELL: Am. **47**, 508 (1912). — Gildemeister, Hoffmann I, 757 (1928). — BORDEIANU: Z. anal. **91**, 421 (1933).

Nach SCHRYVER: M. 305. Auf ±2% genau.

Mikrochemischer Nachweis⁴. Rauten, spitzer Winkel 81°, auch Prismen. Brechungsindices 1,52, 1,54. *Thymochinon-Hydrochinon*: Trapeze und rechteckige Tafeln von schönem Pleochroismus (blaßgelb-dunkelrot).

C ₁₀ H ₁₄ O	M. G. 150
C	80,0%
H	9,3%

317. Santalol.



α -Santalol *Kp.*₇₆₀ 300—301°, *Kp.*₁₃ 162—163°⁵; β -Santalol *Kp.*₇₆₀ 309—310°, *Kp.*₁₄ 170—171°⁵.

Nachweis. *Überführung in Santalol*⁶. Durch Oxydieren in Eisessig mit Chromtrioxyd in der Kälte. *Kp.*₁₀ 150—155°. Semicarbazon *F.* ca. 230° (aus Methylalkohol). Oxim *F.* 104—105°.

¹ RUPP: Arch. **255**, 191 (1917). — MAMELI, MANNESSIER: G. **52** II, 1 (1922). — BORDEIANU: Z. anal. **91**, 423 (1933).

² KOPPESCHAAR: Z. anal. **15**, 233 (1876). — ZDAREK: Z. anal. **41**, 227 (1902). — SEIDELL: Am. **47**, 508 (1912). — LUCE: J. pharm. chim. (7) **27**, 489 (1923). — FRANCIS, HILL: Am. soc. **46**, 2498 (1924). — DAY, TAGGART: Ind. eng. ch. **20**, 545 (1928). — KAUFMANN, BARICH: Arch. **267**, 1 (1929). — BRAUN: D. Parf. Ztg. **15**, 108 (1929).

³ KREMERS, SCHREINER: S. 242.

⁴ EMICH: Mikrochemie 1926, 240.

⁵ GUERBET: C. r. **130**, 1326 (1900). — v. SODEN: Arch. **238**, 362 (1900).

⁶ SEMMLER, BODE: B. **40**, 1126 (1907). — Schimmel **1921**, 40.

*Oxydation mit Permanganat*¹ (5 At. Sauerstoff) liefert Tricycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$, *F.* 71—72° (aus verd. Alkohol oder Essigsäure + Wasser). — Amid *F.* 106°. Mit *Ozon* entsteht dieselbe Säure, als Hauptprodukt aber Tricyclo-santalal, *Kp.*₁₀ 112—116°. Semicarbazon *F.* ca. 156°.

Bestimmung nach der *Phthalestermethode*² wie bei Geraniol (S. 41).

Nach ZEREWITINOFF wie bei Thymol (S. 227).

Durch *Acetylierung*³ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Bestimmung der Acetylzahl.

$C_{15}H_{24}O$	M. G. 220
C	81,8%
H	10,9%

318. Chavicol.



Farbloses Öl, *Kp.* 237°⁴.

Nachweis. Die wässrige Lösung wird durch *Eisenchlorid*⁴ intensiv blau gefärbt, die alkoholische nur ganz schwach⁵.

Durch *Methylierung*⁵ (siehe unten).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$C_9H_{10}O$	M. G. 134
C	80,6%
H	7,4%

319. Chavicolmethyläther, Estragol, Isoanethol.



Schwach anisartig riechende, etwas süße Flüssigkeit, *Kp.* 215—216°⁶, *Kp.*₁₂ 97 bis 97,5°⁵.

Nachweis. Geht beim 1 tägigen Kochen mit 3 Vol. konz. alkoholischem Kali (oder beim mehrstündigen Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 200°) in *Anethol* (S. 246) über⁷.

*Bromestrugdibromid*⁸. Derbe Krystalle, *F.* 62,4° (aus Petroläther).

*Nitrosit*⁹. Gelbes Pulver, *F.* 147° (u. Zers.).

Oxydation mit 1proz. Permanganat und Eisessig in der Kälte liefert *Homoanissäure*. Glänzende Blättchen, *F.* 84—85° (aus Wasser). Silbersalz (aus Wasser) *Ag* = 39,6%¹⁰.

Trennung von *Anethol*¹¹. Man versetzt die ätherische Lösung mit 25proz. Mercuriacetat. Das Anethol bleibt im Äther. Die wässrige Lösung wird mit

¹ SEMMLER, BODE: B. **40**, 1133 (1907).

² Schimmel **1912 II**, 39. — RADCLIFFE, CHADDERTON: Perf. Rec. **17**, 352 (1926).

³ PARRY: Pharm. J. **55**, 118 (1895). — Schimmel **1895 II**, 41. — DULIÈRE: J. pharm. chim. (6) **7**, 553 (1898). — Gildemeister, Hoffmann I, 724 (1928).

⁴ EIJKMAN: B. **22**, 2739 (1889).

⁵ Gildemeister, Hoffmann I, 602 (1928).

⁶ GRIMAUX: C. r. **117**, 1091 (1893).

⁷ EIJKMAN: B. **23**, 862 (1890). — GRIMAUX: Bull. (3) **11**, 34 (1894). — BERTRAM, WALBAUM: Arch. **235**, 179 (1897).

⁸ HELL, GAAB: B. **29**, 344 (1896).

⁹ RIMINI: G. **24 II**, 284 (1904).

¹⁰ BERTRAM, WALBAUM: Arch. **235**, 179 (1897).

¹¹ BALBIANO: B. **42**, 1504 (1909).

festem Natriumhydroxyd und Zink 10 Stunden auf 80° erwärmt, dann das Estragol mit Wasserdampf übergetrieben.

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495.

C ₁₀ H ₁₂ O	M. G. 148
C	81,0%
H	8,1%
CH ₃ O	20,9%

320. Anethol.



Blätter¹, *F.* 22,8—23°, *Kp.*₇₅₀ 233—234° (aus Alkohol)². Riecht nach Anis und schmeckt stark süß³.

Nachweis. *Dibromid*⁴. Feine Nadeln, *F.* 67° (aus Petroläther). Mit alkoholischem Kali in der Kälte entsteht Anetholglykol⁵, das bei Wasserdampfdestillation in 4-Methoxypropiofenon umgewandelt wird. Tafeln, *F.* 27° (aus Äther)⁶.

Monobromanetholdibromid^{4, 7, 8}. Dicke, glänzende, trikline Nadeln, *F.* 112,5° (aus Ligroin)⁹.

Anethol löst sich in *konz. Schwefelsäure* mit roter Farbe, die sich auf Wasserzusatz unter Abscheidung von *Anisoin* entfärbt, *F.* ca. 140° (aus Äther).

Überführung in Anissäure durch Chromsäuregemisch: VAN ITALLIE, STEENHAUER: *Ph. Week.* 63, 4 (1926). Anissäure nach Sublimation *F.* 175°. Aus Wasser monoklin-prismatische Nadeln oder Prismen *F.* 184,4 (korrr)¹⁰. Das Natriumsalz gibt mit Silbernitrat polarisierende Nadeln und Prismen, gut auslöschend; Bariumacetat stark polarisierende, gekrümmte Ranken und Platten; Calciumacetat Beeren und Sterne aus stark lichtbrechenden Nadeln; Strontiumacetat stark lichtbrechende Prismen und Nadeln, oft Sterne und Bündel, stark polarisierend, gut auslöschend.

*Nitroschlorid*¹¹. Platten (aus Chloroform), Nadeln (aus Aceton oder Benzol, in dem sich die Substanz in der Hitze grünblau löst), *F.* 127—128°. Sehr beständig.

*Pseudonitrosit*¹². Nadeln, *F.* 121° (aus Benzol durch Ligroin).

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495.

Bromometrische Bestimmung mit Brom-Bromnatrium in Methylalkohol: KAUFMANN, BARICH: *Arch.* 267, 1 (1929). — BRAUN: *D. Parf. Ztg.* 15, 108 (1929).

Bestimmung mit dem Eintauchrefraktometer von ZEISS: CERRUTI: *G. med. mech.* 73, 431 (1925) — *Ber. ges. Physiol.* 35, 579 (1926).

Trennung von *Estragol* S. 245.

C ₁₀ H ₁₂ O	M. G. 148
C	81,0%
H	8,1%
CH ₃ O	20,9%

¹ CAHOURS: *A.* 41, 57 (1842).

² Gildemeister, Hoffmann I, 604 (1928).

³ ELJKMAN: *B.* 23, 859 (1890).

⁴ HELL, GÜNTHER: *J. pr.* (2) 52, 194 (1895).

⁵ VARENNE, GODEFROY: *C. r.* 140, 591 (1905).

⁶ WALLACH, POND: *B.* 28, 2715 (1895). — *DRP.* 88224 (1896).

⁷ GÄRTNER: *J. pr.* (2) 51, 424 (1895).

⁸ POND, ERB, FORD: *Am. soc.* 24, 333 (1902). — UNDERWOOD, BARIL, TOONE: *Am. soc.* 52, 4090 (1930).

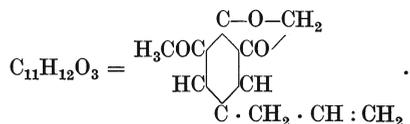
⁹ HELL. GAAB: *B.* 29, 345 (1896).

¹⁰ MÜGGE: *J.* 1879, 683; 1880, 375. — FLASCHNER, RANKIN: *M.* 31, 45 (1910). — *Brechungsindices* 1,55, 1,75. Gerade Auslöschung. BOLLAND: *M.* 31, 411 (1910).

¹¹ TILDEN, FORSTER: *A.* 245, 251 (1888). — KLAGES: *B.* 35, 2263 (1902). — WALLACH: *A.* 332, 326 (1904).

¹² TÖNNIES: *B.* 13, 1845 (1880). — WIELAND: *A.* 329, 261 (1903). — WALLACH, MÜLLER: *A.* 332, 318 (1904). — MEISENHEIMER, JOCHELSON: *A.* 355, 295 (1907).

321. Myristicin.



Flüssig, $Kp_{.40}$ 171—173°¹, $Kp_{.15}$ 149,5°².

Nachweis. Beim Erhitzen mit einer konz. Lösung von *Trichloressigsäure* in Salzsäure rotviolette Färbung³.

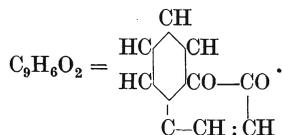
*Tetrabromid*². Feine, seidengänzende Nadeln, $F.$ 130° (aus Alkohol + Methylacetat).

*Umwandlung in Isomyristicin*⁴ durch 2tägiges Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade. Die Ätherextraktion wird destilliert. *Isomyristicin* $F.$ 48° (aus Äther). Nadelbüschel, $Kp_{.18}$ 166°. Tetrabromid dicke Nadeln, $F.$ 156° (aus Alkohol-Essigester). Dibromid $F.$ 109° (aus Petroläther).

Beide Isomere werden durch verdünntes Permanganat in *Myristicaldehyd*, Nadeln, $F.$ 131° (aus Wasser) und *Myristicinsäure*, spröde, lange Nadeln, $F.$ 210° (aus viel Wasser) verwandelt⁵.

$C_{11}H_{12}O_3$	M. G. 192
C	68,3%
H	6,2%

322. Cumarin.



Glänzende Blättchen oder rhombische Säulen von angenehmem, gewürzhaftem Geruch, in sehr starker Verdünnung Geruch des frischen Heus. Schmeckt bitter⁶, $F.$ 69—70°⁶ (aus Alkohol). Sublimierbar, $Kp.$ 290,5—291°⁷.

Nachweis. Beim Erhitzen der gesättigten, wässrigen Lösung mit *Jodjodkalium* (1% Jod, 2% Jodkalium) entstehen blauschwarze, metallisch glänzende, fadenförmige Krystalle in Büscheln, $F.$ 92—93°^{8, 9}.

Beim *Schmelzen mit 50proz. Natronlauge*⁶ bei möglichst niedriger Temperatur entsteht Salicylsäure.

Werden einige Körnchen Cumarin mit *Phosphorpentachlorid*¹⁰ überschichtet und vorsichtig erwärmt, so entsteht eine orangegelbe Schmelze. Diese Reaktion zeigen alle Cumarine; die Schmelzen der in 4 substituierten sind purpur bis blauviolett¹¹.

Beim mehrstündigen Stehen oder Kochen mit mehr als 2 Mol *Natriumäthylat*^{9, 12} und Verdünnen mit Wasser erhält man eine gelbe, grün fluoreszierende Lösung (o-cumarinsaures Natrium), die nach Abdestillieren des Alkohols mit

¹ POWER, SALWAY: Soc. **91**, 2054 (1907).

² THOMS: B. **36**, 3447 (1903).

³ JÜRSS: Schimmel **1904 I**, 159.

⁴ SEMMLER: B. **24**, 3819 (1891).

⁵ Gildemeister, Hoffmann I, 616 (1928). — SMITH: Soc. **1932**, 1281.

⁶ DEAN: Ind. eng. ch. **7**, 519 (1915). — Gildemeister, Hoffmann I, 654 (1928).

⁷ PERKIN: A. **147**, 232 (1868).

⁸ MORGAN, MİKLETHWAIT: Soc. **89**, 863 (1906).

⁹ RADCLIFFE, SHARPLES: Perf. Rec. **16**, 20, 87, 197 (1925).

¹⁰ SIMONIS: Die Cumarine 1916, 73. — GERET: Mitt. Leb. Hyg. **11**, 69 (1920).

¹¹ JORDAN, THORPE: Soc. **107**, 387 (1911).

¹² FITTIG, EBERT: A. **226**, 351 (1884). — CAZENEUVE: Bull. (3) **9**, 94 (1893).

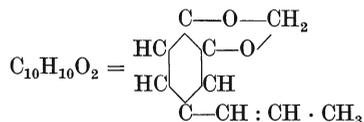
Geht beim Kochen mit *alkoholischer Lauge* in Isosafrol über.

*Pentabromid*¹. Nadeln, *F.* 169—170° (aus Benzol.)

Oxydation mit Permanganat liefert Piperonal und Piperonylsäure².

Trennung von Isosafrol³. Die ätherische Lösung wird mit Mercuriacetat (9,2 g in 38 ccm Wasser) geschüttelt. Das Isosafrol bleibt im Äther. Der wässrig-sirupöse Anteil wird mit Natriumhydroxyd, Zink und Wasser 8—9 Stunden auf 70—80° erwärmt, dann das Safrol mit Wasserdampf übergetrieben.

324. Isosafrol.



Flüssig, *Kp.*₇₆₁ 254—254,5°⁴, *Kp.*₄ 105—106°^{4, 5}.

Nachweis. *Nitrit*⁶. *F.* 132°. Gibt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali *β-Nitroisosafrol*, gelbe Krystalle, *F.* 98°.

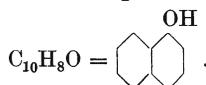
*Dibromid*⁷. *F.* 52—53° (aus Petroläther durch Ausfrieren).

*Tribromid*⁸. Nadeln, *F.* 109° (aus Petroläther).

*Pentabromid*⁹. Kleine Warzen, *F.* 196,5—197° (aus Benzol, dann Benzolalkohol).

$C_{10}H_{10}O_2$	M. G. 162
C	74,1%
H	6,2%

325. α -Naphthol.



Monoklin-prismatische Nadeln¹⁰, *F.* 94,2°¹¹. Sublimiert in Nadeln¹², *Kp.* 278 bis 280°¹². Riecht schwach phenolartig. Schmeckt brennend. Der Staub reizt zum Niesen¹². Schwer flüchtig mit Wasserdampf¹². Leichter löslich in Tetrachlorkohlenstoff als *β-Naphthol*¹³ (Anwendung zu Trennungen).

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* weiße Trübung, dann rot und violett, während sich violette Flocken abscheiden (*α-Dinaphthol*, *F.* 300°). Sulfuriert man das *α-Naphthol* durch schwaches Erwärmen mit 5 Vol. konz. Schwefelsäure, verdünnt, setzt Nitrit, Eisenchlorid und vorsichtig (bei Überschuß gelbbraun) Sodalösung zu, so tritt Dunkelviolett färbung auf, die mit Essigsäure grün, beim Neutralisieren wieder violett wird¹³.

Chlorkalk verursacht in der wässrigen Lösung tiefviolette Färbung und violetten Niederschlag¹², ebenso wirkt *Natriumhypobromit*¹⁴ (30 ccm Lauge 36 Bé,

¹ GRIMAU, RUOTTE: A. **152**, 90 (1869). — UNDERWOOD, BARIL, TOONE: Am. soc. **52**, 4087 (1930).

² GILDEMEISTER, HOFFMANN I, 614 (1928).

³ BALBIANO: B. **42**, 1505 (1909).

⁴ SCHIMMEL **1905 I**, 45.

⁵ GILDEMEISTER, HOFFMANN I, 615 (1928).

⁶ ANGELI: G. **22 II**, 336, 445 (1892); **23 II**, 124 (1893); **26 I**, 7 (1896); **29**, I, 275 (1899). — WALLACH: A. **332**, 331 (1904).

⁷ MANNICH: Arch. **248**, 166 (1910).

⁸ UNDERWOOD, BARIL, TOONE: Am. soc. **52**, 4087 (1930).

⁹ HAERING: B. **40**, 1101 (1907).

¹⁰ GROTH: A. **152**, 284 (1869). — LEHMANN: Z. Kr. **6**, 587 (1882). — NEGRI: G. **23 II**, 380 (1893).

¹¹ KENDALL: Am. soc. **38**, 1316 (1916).

¹² SCHAEFFER: A. **152**, 280 (1869).

¹³ BEHRENS: Mik. An. Org. T. **1**, 29 (1895).

¹⁴ LÉGER: Bull. (3) **17**, 546 (1897). — DEHN, SCOTT: Am. soc. **30**, 1420 (1908).

100 ccm Wasser, 5 ccm Brom; 2 Tropfen zu 10 ccm der kalt gesättigten wässrigen Naphthollösung) und *Hypoiodit*¹ bei Überschuß von Lauge.

Mit 1proz. *Kaliumferricyanid* und Ammoniak bis zu 1:50000 schwarzviolette Färbung².

Gibt man zu 2 ccm wässriger α -Naphthollösung unter Rühren 2 ccm gesättigte Natriumbicarbonatlösung, 0,5 ccm 10proz. *Cyankalium* und 1 ccm 1proz. *Kupfersulfat*, so tritt sofort rotviolette Färbung auf (bis 0,00001 g). β -Naphthol färbt sich nur schwach gelb mit grüner Fluorescenz³.

Mit *Titansäure-Schwefelsäure*⁴ färbt sich α -Naphthol lebhaft grün, beim Verdünnen rotviolett, β -Naphthol blutrot, auch beim Verdünnen.

p-*Brombenzolsulfonat*⁵. *F.* 104° (aus Alkohol).

*Naphthylcarbammat*⁶: *M.* 367. Büschelförmig gruppierte Nadeln, *F.* 158° (aus Alkohol).

Phenylurethan: *M.* 368. Nadeln, *F.* 178,5° (aus Alkohol)⁷.

p-*Diphenylurethan*⁸. *F.* 190° (aus Alkohol oder Benzol).

α -*Naphthylurethan*⁹. *F.* 152° (aus Ligroin). Bei der Darstellung muß Trimethyl(äthyl)amin als Katalysator verwendet werden.

*3, 5-Dinitrobenzoat*¹⁰. Gelbe Nadeln, *F.* 217,4° (aus 95proz. Alkohol).

p-*Nitrobenzyläther*¹¹. *F.* 140° (aus 80proz. Alkohol).

α -*Naphthoxyessigsäure*¹². Prismen, *F.* 191—192° (aus alkoholhaltigem Wasser).

Nachweis als *Farbstoff mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid*¹³. Absorptionsspektrum in Aceton blau 5875 Max.Å, Alkohol purpur 5500 Max.Å. In Wasser ist der Farbstoff unlöslich.

Bestimmung mit Pikrinsäure¹⁴. Man erhitzt mit gemessenen Mengen $\frac{n}{20}$ -Pikrinsäure in verschlossenem, evakuiertem Gefäß auf dem Wasserbade. Das Filtrat vom abgeschiedenen Pikrat wird titriert (S. 233).

Mit *Benzoldiazoniumchlorid*¹⁵. Man löst und verdünnt wie bei β -Naphthol und fällt mit verd. Essigsäure und 25 ccm 25proz. Natriumacetat, kuppelt wie bei β -Naphthol und, wenn die Reaktion auf α -Naphthol verschwunden ist, löst in Natronlauge, fällt mit Essigsäure, gibt $\frac{n}{100}$ -Diazoniumlösung zu, usf., bis die Reaktion auf α -Naphthol verschwunden ist. Oft muß man gegen 30% der Diazolösung nachträglich zugeben, da soviel Naphthol durch den Farbstoff niedergerissen wird. Auf diese Weise bestimmt man nur das α -Naphthol, da das β -Naphthol essigsauer nicht kuppelt. Will man nachträglich noch letzteres ermitteln, so gibt man so lange Nitroanilindiazoniumlösung zu, bis das β -Naphthol weggekuppelt ist.

Verfahren von PROCHAZKA¹⁶. 1,5 g Naphtholgemisch werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst, unter Eiskühlung mit 10 ccm $\frac{n}{20}$ -*p*-Nitrodiazobenzollösung versetzt, nach 30 Minuten 50 ccm siedendes Wasser zugesetzt, der Methylalkohol verdampft, 50 ccm heißes Wasser und 5 ccm 20proz. Natronlauge zugegeben und nach einigen Minuten Kochens heiß filtriert. Filtrat und Waschflüssigkeit

¹ JORISSEN: Ann. ch. anal. appl. **7**, 217 (1902).

² CANDUSSIO: Ch. Ztg. **24**, 300 (1900).

³ CARLETTI: Giorn. chim. ind. appl. **12**, 178 (1930).

⁴ DENIGÈS: Ann. ch. anal. appl. **21**, 216 (1915).

⁵ SEKERA: Am. soc. **55**, 421 (1933).

⁶ GATTERMANN: A. **244**, 44 (1888).

⁷ SNAPE: B. **18**, 243 I (1885).

⁸ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

⁹ FRENCH, WIRTEL: Am. soc. **48**, 1736 (1926).

¹⁰ PHILLIPS, KEENAN: Am. soc. **53**, 1924 (1931).

¹¹ LYMAN, REID: Am. soc. **42**, 615 (1920).

¹² SPICA: G. **16**, 438 (1886). — KOELSCH: Am. soc. **53**, 304 (1931).

¹³ PALKIN, WALES: Am. soc. **46**, 1488 (1924). ¹⁴ KÜSTER: B. **27**, 1101, 1104 (1894).

¹⁵ FIERZ-DAVID: Farbenchemie, 3. Aufl., 249 (1924).

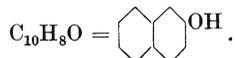
¹⁶ PROCHAZKA: J. Ind. eng. ch. **15**, 944 (1923). — CALLAN: Soc. Ind. **44**, 125 (1925).

werden auf 500 ccm aufgefüllt. Die Färbung vergleicht man mit in gleicher Weise hergestellten Lösungen aus 1,5 g reinem β -Naphthol und bekannten Zusätzen von reinem α -Naphthol (Grundlösung 0,15 g β -Naphthol in 100 ccm Methylalkohol). 0,1% α -Naphthol können mit Sicherheit bestimmt werden.

Mikrochemischer Nachweis¹. Spieße und Rauten, schiefe Auslöschung (10°).

C ₁₀ H ₈ O	M. G. 144
C	83,3%
H	5,5%

326. β -Naphthol.



Monoklin-prismatische² Tafeln, *F.* 123°³, *Kp.* 285—286°⁴. Sublimiert in Blättchen. Fast geruchlos. Schmeckt brennend. Der Staub reizt zum Niesen⁵. Schwer mit Wasserdampf flüchtig⁵. Schwerer löslich in Tetrachlorkohlenstoff als α -Naphthol (Anwendung zu Trennungen)⁶. Die alkalische Lösung fluoresciert violett.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid*⁵ in wässriger Lösung schwach grüne Färbung, dann weiße Flocken (β -Dinaphthol).

Reaktion von BEHRENS (S. 249). Bräunliche, dann purpurrote, bei Sodaüberschuß grasgrüne Färbung.

Reaktion von CANDUSSIO (S. 250). Bis 1:10000 orangefelbe Färbung, mit überschüssigem Reagens ziegelroter Niederschlag.

Chlorkalk^{7, 8} schwach gelbe Färbung, bei Überschuß des Reagens Entfärbung. Ebenso mit *Natriumhypobromit*⁹.

*Natrium*¹⁰ färbt die abs. alkoholische Lösung blau mit blauvioletter Fluoreszenz. Bei weiterem Zusatz wird die Lösung orange, die Fluoreszenz bleibt erhalten.

Beim Erwärmen auf 55—60° von 5 ccm wässriger Lösung mit 1 ccm einer Mischung von 1 T. 25proz. *Salzsäure* und 3 T. 25proz. *Salpetersäure* carminrote Färbung. Bis 1:6000. Der Farbstoff läßt sich mit Amylalkohol ausschütteln¹¹.

Nachweis als *Farbstoff mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid*¹² Absorptionsspektrum: In Aceton dunkelblau 6300 Max.Å, Alkohol blau 5900 Max.Å, Wasser purpurblau, 5700 — Max.Å.

p-Brombenzolsulfonat¹³. *F.* 151—152° (aus Alkohol).

β -Naphthylcarbamate. Lange, glänzende Nadeln, *F.* 187° (aus Alkohol)¹⁴.

*Phenylurethan*¹⁵: *M.* 368. Blätter, *F.* 155° (aus Alkohol).

α -Naphthylurethan¹⁶. *F.* 156—157° (aus Ligroin). Bei der Darstellung einen Tropfen Trimethyl(äthyl)amin zusetzen.

*Diphenylurethan*¹⁷. *F.* 140,5—141,5° (aus Alkohol).

¹ LEHMANN: Z. Kr. **6**, 587 (1882).

² GROTH: A. **152**, 285 (1869). — LIWEH: Z. Kr. **11**, 249 (1886). — NEGRI: G. **23 II**, 381 (1903).

³ MAIKOPAR: Russ. **1**, 124 (1869).

⁴ EBERT, MERZ: B. **9**, 611 (1876).

⁵ SCHAEFER: A. **152**, 282 (1869).

⁶ BEHRENS: Mik. An. Org. T. **1**, 29 (1895).

⁷ SCHAEFER: A. **152**, 282 (1869).

⁸ EDLEFSEN: A. Pth. **52**, 436 (1904).

⁹ LÉGER: Bull. (3) **17**, 547 (1897). — DEHN, SCOTT: Am. soc. **13**, 1420 (1908).

¹⁰ KUNZ-KRAUSE: Arch. **236**, 548 (1898). ¹¹ REBER: Schweiz. Ap.Ztg. **65**, 589 (1927).

¹² PALKIN, WALES: Am. soc. **46**, 1488 (1924).

¹³ SEKERA: Am. soc. **55**, 421 (1933).

¹⁴ GATTERMANN: A. **244**, 44 (1888).

¹⁵ SNAPE: B. **18**, 2431 (1885).

¹⁶ FRENCH, WIRTEL: Am. soc. **48**, 1736 (1926).

¹⁷ HERZOG: B. **40**, 1834 (1907).

p-Nitrobenzyläther¹. *F.* 106,5° (aus 83proz. Alkohol).

3, 5-Dinitrobenzoat². Farblose Nadeln, *F.* 210° (aus 95proz. Alkohol).

β -Naphthoxyessigsäure^{3, 4}. Langgestreckte, glänzende Prismen, *F.* 156° (aus Wasser).

Bestimmung mit Pikrinsäure⁵. Wie bei α -Naphthol. 100 ccm Pikrinsäurelösung halten 0,0075 g β -Naphthol in Lösung, was zu berücksichtigen ist.

Mit *Benzoldiazoniumchlorid*⁶. Man löst 1,42 g Naphthol in 2 ccm 30proz. Natronlauge, verdünnt auf 400 ccm und gibt 25 ccm 10proz. Sodalösung zu, dann so lange eiskalte ⁿ/₁₀₀-Phenyldiazoniumlösung, bis ein Tropfen auf Filterpapier mit der Diazolösung im Auslauf keinen orangeroten Farbstoff bildet. Oft geben Verunreinigungen nach einigen Sekunden auch einen farbigen Berührungstreifen, der aber immer trübe ist und bei einiger Übung leicht vom reinen Naphtholfarbstoff zu unterscheiden ist. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter gibt direkt den Prozentgehalt des Naphthols.

Jodometrische Bestimmung. MESSINGER, VORTMANN: *B.* **23**, 2754 (1890). — KÜSTER: *B.* **27**, 1905 (1894). — SKIRROW: *Soc. Ind.* **27**, 58 (1908). — WILKIE: *Soc. Ind.* **30**, 398 (1911).

Bestimmung mit *Brom*⁷ *S.* 231.

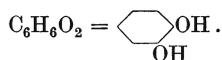
Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371. — *B.* **40**, 2029 (1907).

Siehe auch unter α -Naphthol.

Mikrochemischer Nachweis^{8, 9}. Hauptsächlich Kreuze und 6 seitige Täfelchen. Brechungsindices 1,56, 1,59⁹.

C ₁₀ H ₈ O	M. G. 144
C	83,3%
H	5,5%

327. Brenzcatechin.



Monoklin-prismatische Tafeln oder Prismen (aus Ligroin oder Äther), Nadeln (aus Wasser), breite Blätter (aus Benzol)¹⁰, *F.* 105° (korr.)¹¹. Sublimierbar¹², im Vakuum schon bei Zimmertemperatur¹³, *Kp.* 240°¹⁴, flüchtig mit Wasserdampf¹⁵.

Nachweis. Mit 1proz. *Eisenchlorid*¹⁶ in wässriger oder alkoholischer Lösung smaragdgrün, auf Zusatz von Natriumacetat oder Alkalien dunkelrot bis violett. In Pyridinlösung schwarzrot.

Mit ammoniakalischer *Chlorcalciumlösung*¹⁷ Niederschlag (saures Calciumsalz). Unterschied von den Isomeren.

Mit neutralem *Bleiacetat* Fällung, in Essigsäure leicht löslich. (Unterschied von Hydrochinon)¹⁸.

¹ LYMAN, REID: *Am. soc.* **42**, 616 (1922).

² PHILLIPS, KEENAN: *Am. soc.* **53**, 1924 (1931).

³ KOELSCH: *Am. soc.* **53**, 304 (1931).

⁴ SPITZER: *B.* **34**, 3193 (1901).

⁵ KÜSTER: *B.* **27**, 1105 (1894). ⁶ FIEBZ-DAVID: *Farbenchemie*, 3. Aufl., 249 (1924).

⁷ DAY, TAGGERT: *Ind. eng. ch.* **20**, 545 (1928).

⁸ LEHMANN: *Z. Kr.* **6**, 587 (1882).

⁹ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 255.

¹⁰ NEGRI: *G.* **26 I**, 75 (1896). — BECKENKAMP: *Z. Kr.* **33**, 599 (1900).

¹¹ KEMPF: *J. pr.* (2) **78**, 236, 257 (1908).

¹² ZWENGER: *A.* **37**, 329 (1841).

¹³ EISSFELDT: *A.* **92**, 103 (1854).

¹⁴ BÉHAL, DESVIGNES: *C. r.* **114**, 1542 (1892).

¹⁵ FITTIG, MAGER: *B.* **8**, 365 (1875). — PREUSSE: *Z. physiol.* **2**, 325 (1878).

¹⁶ REINSCH: *Berz. J.* **20**, 301 (1840). — WISLICENUS: *A.* **291**, 174 (1896). — TRAUBE: *B.* **31**, 1569 (1898). — WEINLAND, BINDER: *B.* **45**, 148, 1113 (1912). — BAUDISCH: *Bioch.* **92**, 189 (1918).

¹⁷ BOETTINGER: *Ch. Ztg.* **19**, 23 (1895).

¹⁸ ELSNER: *M.* **40**, 361 (1919).

Mit *Barytwasser* perlmutterglänzender Niederschlag $C_6H_4O_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. (Unterschied von den Isomeren)¹.

Mit *Jodjodkalium*² und Natronlauge grün, mit *Hypobromit* hellgrün, dann tiefbraun³.

Die Lösungen in *Natronlauge* färben sich beim Erwärmen mit *Chloroform* grün⁴, mit *Eisenvitriol* blaßrosa, bei Luftzutritt dunkelrot⁵.

Mit *MECKES Reagens* smaragdgrün, langsam blau, schließlich blauer Niederschlag⁶.

Mit *Phosphormolybdänsäure* grün, auf Ammoniakzusatz blau⁷.

Mit *Cersalzen* und etwas Thiosulfat violett und violetter Niederschlag⁸.

Spektroskopischer Nachweis als *Brenzcatechinphthalein*: GSELL: Z. anal. 55, 421 (1916). — FORMÁNEK, KNOP: Z. anal. 56, 282, 286, 298 (1917).

o-Phenylencarbamat⁹. Feine, weiße Nadeln, *F.* 178° (aus Alkohol).

*Phenylurethan*¹⁰. Nadeln, *F.* 165° (aus Alkohol).

Bestimmung nach DEGENER¹¹. Die wässrige Lösung wird mit konz. Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag ($PbC_6H_4O_2$) gewaschen und bei 100 bis 110° getrocknet. Die Methode ist auf 2% genau.

Nach GARDNER, HODGSON¹². Für 0,1 g Brenzcatechin 5 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und Stärke. Tropfenweise mit Lauge entfärben, umrühren, salzsauer machen und mit Thiosulfat titrieren.

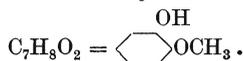
1 Brenzcatechin = 2 J.

Nach BÖCK, LOCK¹³. Wie bei Hydrochinon (S. 257). Die Lösungen müssen auf unter 0,05% verdünnt sein. Rascher ausführbar als das Verfahren von DEGENER. Hat vor der Methode von GARDNER, HODGSON den Vorteil, bei Gegenwart anderer Phenole anwendbar zu sein.

Mikrochemischer Nachweis. Perlmutterglänzende Rauten, dachziegelartig übereinander gelagert. Mit *p*-Nitrosodimethylaminnitrat und Natriumacetat, blaß bräunlichgelbe Stäbchen (100—150 μ), kurze Prismen neben \times förmigen und gekrümmten, zangenförmigen Zwillingen^{14, 15} (1:10000). Mit *Chinon* lange, braune Prismen des Chinhydrons^{15, 16} (1:10000). *α -Naphthochinon*. Braune Nadelbüschel¹⁵.

$C_6H_6O_2$	M. G. 110
C	65,5%
H	5,5%

328. Guajacol.



Trigonal-trapezoedrische Prismen¹⁷. Riecht angenehm. *F.* 32°¹⁸, *Kp.*₇₆₀ 205° (korr.)¹⁹.

¹ ELSNER: M. 40, 361 (1919).

² SCHEWKET: Bioch. 54, 277 (1913).

³ DEHN, SCOTT: Am. soc. 30, 1419 (1908).

⁴ FORMÁNEK, KNOP: Z. anal. 66, 286 (1917).

⁵ WEINLAND, BENDER: B. 46, 255 (1913). ⁶ LEVINE: J. Lab. clin. med. 11, 809 (1926).

⁷ BRAUER, RUTHSATZ: Ch. Ztg. 50, 553 (1926). ⁸ FERNANDEZ: G. 55, 616 (1925).

⁹ GATTERMANN: A. 244, 45 (1888). ¹⁰ SNAPE: B. 18, 2429 (1885).

¹¹ DEGENER: J. pr. (2) 20, 320 (1879). ¹² GARDNER, HODGSON: Soc. 95, 1824 (1909).

¹³ BÖCK, LOCK: M. 54, 894 (1929). ¹⁴ BEHRENS: Org. Mik. An. I, 21 (1895).

¹⁵ KLEIN, SIERSCH, LINSER: Öst. Bot. Ztschr. 80, 228 (1931).

¹⁶ VAN SCHERPENBERG: Diss. Delft 1918, 136.

¹⁷ BECKENKAMP: Z. Kr. 23, 574 (1894). — SAMOILOW: Z. Kr. 32, 503 (1900).

¹⁸ BÉHAL, CHOAY: Bull. (3) 11, 703 (1894). — JAEGER: Z. an. 101, 134 (1917).

¹⁹ PERKIN: Soc. 69, 1188 (1896).

Nachweis. Die wässrige Lösung gibt mit konz. *Salpetersäure* intensive Rotfärbung¹.

Mit *Selenigschwefelsäure* olivgrüne, stundenlang beständige Färbung².

Mit *Eisenchlorid*³ in wässriger Lösung Grünfärbung, in alkoholischer mit sehr wenig Reagens blau, mit mehr smaragdgrün. Ammoniak und Soda bewirken Farbumschlag in Rotviolett⁴.

Alkoholische *Gold-* und *Platinchloridlösung* (0,0001 n) wird momentan blau, dann grün⁵.

*Azofarbstoff mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid*⁶, Absorptionsspektrum:

In Aceton blau 6000 Å, Alkohol purpur 5400 Å, Wasser rot 5100 Å.

*Tribromguajacol*⁷. Nadeln, *F.* 116° (aus Wasser).

*Carbamat*⁸. Lange Nadeln, *F.* 127° (aus Alkohol oder Wasser).

*p-Brombenzolsulfonat*⁹. *F.* 103—104° (aus Alkohol).

*α-Naphthylurethan*¹⁰. *F.* 118° (aus Petroläther 100—120°).

*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*¹¹. *F.* 141,2° (aus 95proz. Alkohol).

*o-Methoxyphenoxyessigsäure*¹². *F.* 116—116,5° (aus Wasser und Benzol).

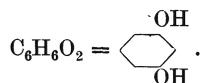
Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495.

Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

Nach SCHRYVER: *M.* 305. Auf ±2% genau.

C ₇ H ₈ O ₂	M. G. 124
C	67,8%
H	6,4%
CH ₃ O	25,0%

329. Resorcin, 1,3-Dioxybenzol.



Rhombisch-pyramidale Tafeln oder Säulen (aus Wasser, Alkohol oder Äther); Nadeln (aus Benzol)¹³, *F.* 110,7° (korr.)¹⁴, *Kp.*₇₆₀ 280,8° (korr.), *Kp.*₁₆ 178°¹⁵. Schmeckt sehr süß¹⁶. 100 T. Wasser lösen bei 12,5° ca. 147 T., bei 30° ca. 228 T.¹⁷. Sehr leicht löslich in Alkohol^{16, 18} und Äther¹⁶, etwas löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff¹⁹.

Nachweis. Die wässrige Lösung gibt mit *Eisenchlorid*¹⁶ dunkelviolette, manchmal bläuliche Färbung. An der Luft oder beim Erwärmen gelb bis gelbbraun. Reduziert dann schon in der Kälte alkalische Methylenblaulösung²⁰.

¹ HUERRE: Bull. Sc. Pharm. **29**, 180 (1922).

² LEVINE: J. Lab. clin. med. **11**, 809 (1926).

³ GORUP-BESANEZ: A. **147**, 248 (1868). — DRAGENDORFF: Arch. **233**, 616 (1895).

⁴ TIEMANN, KOPPE: B. **14**, 2016 (1881). ⁵ GARBOWSKI: B. **36**, 1220 (1903).

⁶ PALKIN, WALES: Am. soc. **46**, 1488 (1924).

⁷ UNDERWOOD, BARIL, TOONE: Am. soc. **52**, 4087 (1930).

⁸ GATTERMANN: A. **244**, 44 (1888). ⁹ SEKERA: Am. soc. **55**, 421 (1933).

¹⁰ FRENCH, WIRTEL: Am. soc. **48**, 1736 (1926).

¹¹ BROWN, KREMERS: J. Am. pharm. ass. **11**, 607 (1922). — PHILLIPS, KEENAN: Am. soc. **53**, 1926 (1931).

¹² KOELSCH: Am. soc. **53**, 304 (1931).

¹³ GROTH: B. **3**, 450 (1870). — HEYDRICH: Z. Kr. **48**, 262 (1911).

¹⁴ PHILIP, SMITH: Soc. **87**, 1737 (1905).

¹⁵ HERZIG, WENZEL, HAISER: M. **24**, 906 (1903).

¹⁶ HLASIWETZ, BARTH: A. **130**, 355 (1864).

¹⁷ CALDERON: Bull. (2) **29**, 234 (1878).

¹⁸ GRÜNHUT: Ph. Z.-H. **40**, 329 (1899).

¹⁹ LIEBIG: J. pr. (2) **72**, 107 (1905).

²⁰ BAUDISCH: Bioch. **92**, 191 (1922).

Reaktion von CARROBIO, BEY¹. Die ätherische Lösung gibt mit ammoniakalischer Cadmiumsulfatlösung Blaufärbung. In alkoholischer Lösung Grünfärbung. Empfindlichkeit: 0,0003% Resorcin nachweisbar.

Mit 6% Kaliumnitrit haltiger Schwefelsäure Blaufärbung².

Resazurinreaktion³. Man fügt zur ätherischen Lösung einige Tropfen nitrithaltiger Salpetersäure. Nach 24 Stunden wird das ausgeschiedene braunrote Resazurin in Alkali gelöst. Prachtvoll blauviolette Färbung.

Mit Formaldehyd⁴ (3 Tropfen in 3 ccm Salz- oder Schwefelsäure) amorpher Niederschlag, der sich beim Erwärmen rot färbt. Empfindlichkeit 1:100000.

Mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd⁵ in 50proz. Schwefelsäure rosa bis rotviolett. Vanillin-Salzsäure gibt im Verlauf einer Stunde rotviolette Färbung⁵.

Mit Selenig-Schwefelsäure gelblichbraun, in einer Stunde braun⁶.

Mit Ammoniumvanadat-Schwefelsäure blau, beim Erwärmen braun, auf Alkalizusatz nach dem Verdünnen gelb⁷.

Mit Phosphormolybdänsäure unverändert, auf Ammoniakzusatz blau⁸.

Fluoresceinreaktion⁹. Man erhitzt einige Minuten mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid zum Sieden. Die ammoniakalische Lösung der gelbroten Schmelze fluoresciert intensiv urangrün. Absorptionsstreifen der alkalischen Lösung: 493,5 (Hauptstreifen), 460,5 (Nebenstreifen)¹⁰.

Resorufinreaktion¹¹. Man erwärmt kurze Zeit mit nitrithaltiger konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, gießt in Wasser, macht ammoniakalisch, schüttelt mit Amylalkohol aus, der sich carminrot färbt und prachtvoll zinnoberrot fluoresciert.

Azofarbstoff mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, Absorptionsspektrum: In Aceton blau 6250 Max. Å, Alkohol purpur 5800 Max. Å, Wasser purpur 5500 Max. Å¹².

Carbamat¹³. Glänzende Nadeln, *F.* 194° (aus Wasser oder Alkohol).

Phenylurethan^{14,15}. *F.* 164°. Trapezförmige Tafeln (aus Alkohol), sternförmig gruppierte Nadeln (aus Chloroform).

Diphenylurethan¹⁶. *F.* 129—130° (aus Alkohol)

Tribromresorcin¹⁷. Nadeln mit 1 H₂O, *F.* 112° (aus Eisessig oder Wasser).

Di-*p*-nitrophenylurethan¹⁸. Sehr kleine, gelbe Nadeln, *F.* 232° (aus Alkohol).

Bestimmung als Tribromresorcin¹⁹. 25 ccm der Lösung von ca. 1,5 g (genau gewogen!) Resorcin in 500 ccm Wasser werden mit 50 ccm ⁿ/₁₀-Bromlösung und 50 ccm Wasser nach Zugabe von 5 ccm konz. Salzsäure geschüttelt und 1 Minute absitzen gelassen. Nach Verdünnen auf 200 ccm werden 5 ccm 20proz. Jodkalium zugefügt und gut geschüttelt. Nach 5 Minuten wird unter Verwendung

¹ CARROBIO: Bull. chim. farm. **45**, 365 (1906). Zinksulfat. — BEY: Bull. (4) **51**, 230 (1932).

² LIEBERMANN: B. **7**, 248 (1874).

³ WESELSKY: A. **162**, 276 (1872).

⁴ SILBERMANN, OZOROVITZ: C. **1908 II**, 1022. — POUQUET: Bull. sc. pharm. **16**, 143 (1909). — SANCHEZ: Bull. (4) **9**, 1057 (1911). — Mc CRAE: Analyst **36**, 540 (1911).

⁵ JOACHIMOGLU: Bioch. **82**, 324 (1918). ⁶ LEVINE: J. Lab. clin. med. **11**, 809 (1926).

⁷ PERRY: Giorn. farm. chim. **72**, 245 (1923). ⁸ BRAUER: Ch. Ztg. **50**, 553 (1926).

⁹ BAeyer: A. **183**, 1 (1876); **202**, 68 (1880). — GRAEBE: B. **28**, 28 (1895). — HERZIG: M. **13**, 422 (1892). — KROPP, DECKER: B. **42**, 578 (1909).

¹⁰ FORMÁNEK, KNOPF: Z. anal. **56**, 287 (1917).

¹¹ BINDSCHEDLER, BENEDIKT, HAZURA: M. **5**, 168 (1884).

¹² PALKIN, WALES: Am. soc. **46**, 1488 (1924).

¹³ GATTERMANN: A. **244**, 45 (1888).

¹⁴ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1125.

¹⁵ SNAPE: B. **18**, 2429 (1885).

¹⁶ HERZOG: B. **40**, 1833 (1907).

¹⁷ JACKSON, DUNLAP: Am. **18**, 124 (1896). — RAYFORD, HEYL: Am. **44**, 215 (1910).

¹⁸ VAN HOOOSTRATEN: Rec. **51**, 426 (1932).

¹⁹ DEGENER: J. pr. (2) **20**, 322 (1879). — PENZE: Ind. eng. ch. **3**, 820 (1912). — FRANCIS, HILL: Am. soc. **46**, 2498 (1924).

von Stärke titriert. Die Zahl ccm Bromlösung mit 2,5 multipliziert, ergibt den Gehalt an Resorcin.

Mit *Permanganat*¹, wie bei Phenol, S. 232.

Mit *Furol*² (auch bei Gegenwart von Phenol und Hydrochinon). 0,1 g der Probe werden in 100 ccm 12proz. Salzsäure gelöst, das 3fache der berechneten Menge Furol zugesetzt und 24 Stunden stehengelassen, dann, wie für Phloroglucin (S. 265) angegeben, weitergearbeitet.

Als *Trijodresorcin*³. Man verwendet eine Jodlösung von 34,2 g Jod auf 1 Liter Jodkalium, die im Überschuß zur Probe gesetzt wird, worauf man Lauge oder 10proz. Natriumacetat bis zum Verschwinden der Farbe zugibt. Dann wird mit konz. Salzsäure angesäuert und mit einer Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert, die 68,4 g Salz auf 900 g Wasser enthält. Jeder ccm der verbrauchten Jodlösung = 0,01 g Resorcin.

Nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2029 (1907).

Unterscheidung von Hydrochinon und Brenzcatechin. Resorcin wird weder von ammoniakalischem Chlorcalcium⁴, noch von Bleiacetat⁵ gefällt. Dagegen entsteht nur mit Resorcin durch Bromwasser⁶ ein Niederschlag. In Benzollösung gibt Resorcin mit Phenylhydrazin sofort einen dicken Brei der Verbindung; Hydrochinon gibt langsam Nadeln, die sich zu Boden setzen; Brenzcatechin in nicht zu konzentrierten Lösungen überhaupt keinen Niederschlag⁷.

Schichtet man auf festes Chinon Resorcin, so tritt allmählich von unten nach oben blutrote Färbung auf. Bei Brenzcatechin schönes Hellbraun mit einem Stich ins Violette. Hydrochinon färbt sich lilablau⁷.

Mikrochemischer Nachweis. Stäbchen mit gerader Auslöschung. Brechungsindices 1,62, 1,60. Chinhydron mit *Benzochinon* rotbraune, rechtwinklige Tafeln. Würfel und Prismen⁸ (1 : 10000). Mit festem Chinon und verdünnter Essigsäure. Kräftiger Pleochroismus (gelb-rot)⁹. *α-Naphthochinon*⁸ violette Nadeln (1 : 10000).

Tribromresorcin polarisierende Nadeln¹⁰.

Mit *p-Nitrosodimethylanilinnitrat* und Natriumacetat orangefarbige, schiefwinklige Prismen, Fächer und Sterne¹¹. Gelbe, *lange* Nadeln am festen Reagens (+ Nitrit und verd. Essigsäure) 1 : 10000⁸. *Diazobenzolsulfosäure* gelbbraune Nadeln, Prismen, Büschel (1 : 10000)⁸.

C ₆ H ₆ O ₂	M. G. 110
C	65,5%
H	5,4%

330. Hydrochinon, 1,4-Dioxybenzol.



Trigonale Nadeln (aus Wasser)¹², *F.* 172°¹³. Sublimierbar¹⁴, etwa 10° unter dem Schmelzpunkt. *Kp.*₇₃₀ 285°¹⁵. Leicht löslich in heißem Wasser. 100 T. der

¹ PENCE: Ind. eng. ch. 5, 218 (1913).

² VOTOČEK, POTMĚŠIL: B. 49, 1185 (1916). — BÖCK, LOCK: M. 54, 889 (1929).

³ RICHARD: J. pharm. chim. (6) 15, 217 (1901). — GARDNER, HODGSON: Soc. 95, 1825 (1905).

⁴ BOETTINGER: Ch. Ztg. 19, 23 (1895).

⁵ HLASIWETZ, HABERMANN: A. 175, 72 (1875). — BEHRENS: Z. anal. 42, 152 (1903).

⁶ HLASIWETZ, BARTH: A. 130, 357 (1864). — FITTIG, MAGER: B. 7, 1178 (1884).

⁷ v. LIEBIG: J. pr. (2) 72, 108 (1905).

⁸ KLEIN, SIERSCH, LINSER: Öst. Bot. Ztschr. 80, 229 (1931).

⁹ EMICH: Mikrochemie 1926, 240. ¹⁰ VAN SCHERPENBERG: Diss. Delft 1918, 130.

¹¹ BEHRENS: Org. Mik. An. I, 21 (1895). ¹² GROTH: Z. Kr. 1, 45 (1877).

¹³ KEMPF: J. pr. (2) 78, 256 (1908). — 170,3°: HARTLEY, LITTLE: Soc. 99, 1081 (1911).

¹⁴ WÖHLER: A. 51, 151 (1844). — HESSE: A. 200, 242 (1880).

¹⁵ GRAEBE: A. 254, 296 (1889).

wässrigen Lösung enthalten bei 15° 5,8 T., bei 28,5° 9,4 T. Hydrochinon¹. Leicht löslich in Alkohol und Äther¹. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol², etwa 0,2 g in 1 Liter Benzol³.

Nachweis. *Eisenchloridreaktion*: M. 303.

Mit *Natriumhypobromit* und etwas Ammoniak braunrote Färbung⁴.

Beim Kochen mit *Sulfomolybdänsäure* (aus 80 ccm 15proz. Ammoniummolybdat und 20 ccm Schwefelsäure 1:3) Blaufärbung⁵.

Man erhitzt mit *konz. Schwefelsäure* einige Augenblicke ziemlich kräftig, bis die Lösung gelb wird, gießt in verd. Sodalösung und macht ätzalkalisch. Das entstandene disulfosaure Salz zeigt äußerst intensive, blaue Fluoreszenz (Unterschied von den Isomeren)⁶.

Beim Verreiben mit ganz schwach angefeuchtetem *Kaliumcarbonat* bläuliche, nach einigen Minuten tiefblaue Färbung. Die Masse zeigt grünen, metallischen Oberflächenschimmer. Wasser, Alkohol, Ammoniak bringen die Farbe zum Verschwinden. Die Reaktion ist sehr empfindlich und charakteristisch⁷.

*Phenylurethan*⁸. Prismen, F. 205—207° (aus Alkohol).

Bestimmung mit *Permanganat*⁹. In einen 500-ccm-Erlenmeyerkolben gibt man 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung und 3—4 g Natriumbicarbonat, fügt unter beständigem Umrühren 25 ccm einer Lösung von 0,4 g Hydrochinon in 1 Liter Wasser hinzu, kocht 5—10 Minuten und kühlt auf ca. 60° ab. Mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern, 2 Minuten stehenlassen, auf Zimmertemperatur abkühlen, mit Wasser verdünnen und 5 ccm 20proz. Jodkaliumlösung zugeben. Ausgeschiedenes Jod mit Thiosulfat titrieren. Indicator Stärke.

Nach BÖCK, LOCK¹⁰. Die wässrige Hydrochinonlösung (50 ccm, ca. 0,2proz.) wird mit überschüssiger Eisen-(3)-chloridlösung (15 ccm, 10proz.) versetzt und 3mal mit je 30 ccm Chloroform im Scheidetrichter geschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden, am besten in einem zweiten Scheidetrichter, mit überschüssiger 10proz. Jodkaliumlösung (15 ccm) und 10proz. Schwefelsäure (10 ccm) mindestens 2 Minuten geschüttelt. Das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Rosafärbung oder gegen Ende unter Zusatz von Stärke titriert.

Nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2029 (1907).

Mit *Jod*: M. 629. Siehe dazu CASOLARI: G. 39 I, 589 (1909). — GARDNER, HODGSON: Soc. 95, 1825 (1909). — BÖCK, LOCK: M. 54, 890 (1929).

Nach KOLTHOFF¹¹. 25 ccm Hydrochinonlösung werden mit 15—20 ccm 4n-Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, 0,1—0,2 ccm einer 1proz. schwefelsauren Diphenylaminlösung zugesetzt; auf 40—60° erwärmt. Auf Zusatz von Dichromatlösung zunächst gelb, gegen den Endpunkt schmutzig grünbraun; von nun an langsam (1 Tropfen pro 10 Sekunden) titrieren; der Endpunkt wird durch dunkelviolette Färbung angezeigt. 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Hydrochinonlösung verbrauchen 24,98 bis 25,08 ccm $\frac{n}{10}$ -Dichromat. Auch bei Anwesenheit von Phenol und Kresol anwendbar, wo die Jodtitration versagt.

¹ HLASIWETZ, HABERMANN: A. 175, 68 (1875); 180, 345 (1876).

² HLASIWETZ, HABERMANN: A. 177, 337 (1875).

³ KEMPF: B. 39, 3721 (1906).

⁴ DEHN, SCOTT: Am. soc. 30, 1419 (1908).

⁵ SANCHEZ: Bull. (4) 9, 1057 (1911).

⁶ KAUFFMANN: B. 40, 838 (1907).

⁷ MALDIREZ: C. r. 158, 1782 (1914) — J. pharm. chim. (7) 11, 135 (1915).

⁸ SNAPE: B. 18, 2429 (1885).

⁹ PENCE: Ind. eng. ch. 5, 218 (1913) — C. 1913 I, 1726.

¹⁰ BÖCK, LOCK: M. 54, 892 (1929).

¹¹ KOLTHOFF: Rec. 45, 745 (1926).

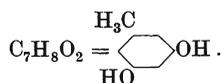
Mikrochemischer Nachweis. Lange, hexagonale Stäbchen mit gerader Auslöschung oder monokline Blättchen. Sublimiert in dünnen Blättchen, spitzer Winkel 42° ¹.

Chinhydrone. Mit *Benzochinon* braune bis violette Nadeln, Prismen, Spieße, Büschel (1 : 10000)², Pleochroismus braun-schwarz; α -*Naphthochinon* (leuchtend rote Prismen, Nadeln², rhombische Tafeln³) Pleochroismus blaßgelb-rot (1 : 10000)².

p-*Nitrosodimethylanilinnitrat* und Natriumacetat: Verzweigte, gelbe bis braune Ranken und Rosetten mit oft blattartig verbreiterten Zweigenden. Mit Ammoniak Prismen, farblos bis rotbraun, zuletzt \times förmige Krystalle⁴ (1 : 10000)².

$C_6H_6O_2$	M. G. 110
C	65,5%
H	5,4%

331. Orcin.



Monoklin-prismatisch⁵. Mit 1 H₂O (aus Wasser)⁶. Wasserfreie Blättchen (aus Chloroform), Nadeln oder Prismen (aus Benzol)⁷, *F.* 106,5—108°⁷, *Kp.* 287 bis 290°⁸. Sublimiert im Kohlendioxidstrom in Nadeln⁹, ebenso im Vakuum. Schmeckt süß¹⁰. Die wässrige Lösung wird durch Kochsalz gefällt¹¹.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* in wässriger Lösung schwarzviolette Färbung¹². Schwefelsaure Lösungen von *p*-*Dimethylaminobenzaldehyd* werden durch Orcin rötlich, dann violett gefärbt¹³.

Mit viel *Chlorkalklösung* intensive Rotfärbung^{6, 7, 8}.

Mit *Chloroform* und wenig Lauge beim Erwärmen feurigrot und grüngelbe Fluoreszenz¹⁴.

Färbungen mit Zuckerarten, Furolderivaten usw. siehe daselbst, ferner MIDDENDORF: *Rec.* **38**, 66 (1919). — SCHAFFER, PHILIPPE: *Mitt. Leb. Hyg.* **1**, 309 (1910). *p*-*Diphenylurethan*¹⁵. *F.* 196° (aus Alkohol oder Benzol).

2, 4, 6-*Tribromorcin*¹⁶. Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen oder Tafeln (aus Chloroform), *F.* 104°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Diacetylderivat Nadeln, *F.* 143°¹⁷.

α -*Naphthylurethan*¹⁸. *F.* 160° (aus Ligroin).

Bestimmung. Zu sehr verdünnter Lösung setzt man frisch bereitetes Bromwasser, bis der Niederschlag über weiß wieder gelblich erscheint, fügt Jodkaliumlösung zu und titriert mit Thiosulfat¹⁹.

¹ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 241.

² KLEIN, SIERSCH, LINSER: *Öst. Bot. Z.* **80**, 229 (1931).

³ BEHRENS: *Org. Mik. An.* **I**, 21 (1894).

⁴ TUNMANN: *B. d. pharm. Ges.* **1911**, 312. — TUNMANN, ROSENTHALER: *Pflanzenmikrochemie* 548 (1931).

⁵ MILLER: *A.* **68**, 103 (1848).

⁶ STENHOUSE: *A.* **68**, 100 (1848).

⁷ NEVILLE, WINTER: *B.* **15**, 2992 (1882).

⁸ DUMAS: *A.* **27**, 143 (1838). — LAMPARTER: *A.* **134**, 256 (1865).

⁹ DE LUYNES: *A. ch.* (4) **6**, 186 (1865).

¹⁰ ROBIQUET: *A.* **15**, 290 (1835).

¹¹ DE LUYNES: *J.* **1868**, 468.

¹² LIPP, SCHELLER: *B.* **42**, 1971 (1909).

¹³ JOACHIMOGLU: *Bioch.* **82**, 324 (1917).

¹⁴ Rosenthaler 263 (1923).

¹⁵ MORGAN, PETTET: *Soc.* **1931**, 1124.

¹⁶ LAMPARTER: *A.* **134**, 256 (1865) — JAEGER: *Z. Kr.* **46**, 271 (1909).

¹⁷ CLAASSEN: *B.* **11**, 1440 (1878).

¹⁸ FRENCH, WIRTEL: *Am. soc.* **48**, 1738 (1926).

¹⁹ REGMANN: *B.* **8**, 790 (1875). — Bestimmung in Flechten: WATT: *Soc. Ind.* **27**, 612 (1908), mit Hypochlorit und $\frac{2}{10}$ -arseniger Säure (Tüpfeln mit Jodstärkelösung).

Mikrochemischer Nachweis¹. *Chinon* (fest mit verd. Essigsäure). Braune Krystalle, schwarze Büschel (1 : 100000).

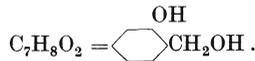
α-Naphthochinon. Violette bis braune Nadeln (1 : 100000).

p-Nitrosodimethylanilin (alkoh. Lösung). Braune Nadeln und Stachelkugeln (1 : 10000).

Diazobenzolsulfosäure. Rotorange Stachelkugeln und Nadeln (1 : 10000).

C ₇ H ₈ O ₂	M. G. 124
C	67,8%
H	6,4%

332. Saligenin.



Rhombenförmige Tafeln, kleine Rhomboeder oder Nadeln (aus Wasser)², Tafeln (aus Äther)³, *F.* 87°⁴. Sublimiert leicht in Blättchen^{2, 5}. Verharzt über 100°⁶.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* Blaufärbung^{2, 7}, mit konz. *Schwefelsäure* Rotfärbung².

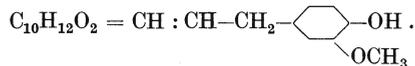
Mit dem *Reagens von JORRISEN*⁸ (4—5 Tropfen 10proz. Nitrit, 4—5 Tropfen 50proz. Essigsäure, 1 Tropfen 1proz. Kupfersulfat) auf dem Wasserbade bis 1 : 10000 rote, bis 1 : 100000 gelbe Färbung⁹.

Bestimmung¹⁰. Zur ca. 0,4proz. Lösung gibt man kleinen Überschuß von 2–3 n/10 Bromwasser, nach 20 Sekunden einige Tropfen Jodkaliumlösung und titriert mit n/10-Thiosulfat auf Entfärbung. Es werden 5,38 Äquivalente Brom verbraucht.

Als *Tribromphenolbrom*¹¹. Wie bei Phenol S. 231. Ausbeute 96—97%.

C ₇ H ₈ O ₂	M. G. 124
C	67,8%
H	6,4%

333. Eugenol.



Schwach gelbliches, intensiv nelkenartig riechendes Öl von brennendem Geschmack, *Kp.*₇₆₀ 252,7°, *Kp.*₁₅ 132°¹².

Nachweis. Die alkoholische Lösung wird durch *Eisenchlorid* blau gefärbt¹³.

Mit *Natriumhypobromit* goldgelbe, in Tiefbraun umschlagende Färbung¹⁴.

Mit *Selenigschwefelsäure* gelblichgrün, nach 1 Stunde karmoisin, an den Seiten purpurn¹⁵.

¹ KLEIN, SIERSCH, LINSER: Öst. Bot. Ztschr. **80**, 229 (1931).

² PIRIA: A. **56**, 41 (1845). ³ PIRIA: A. **48**, 75 (1843). ⁴ DRP. 85588 (1896).

⁵ LEDERER: J. pr. (2) **50**, 225 (1894). ⁶ DRP. 189262 (1905).

⁷ Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung: BATTELLI, STERN: Bioch. **29**, 136 (1910).

⁸ JORRISEN: Ac. Belg. (3) **3**, 259 (1882).

⁹ SHERMAN, GROSS: Ind. eng. ch. **3**, 492 (1911).

¹⁰ AUWERS, BÜTTNER: A. **302**, 131 (1898). — WIELAND: B. **47**, 2093 (1914).

¹¹ AUTENRIETH, BEUTTEL: Arch. **248**, 122 (1910).

¹² v. RECHENBERG: Destillation 1923, 263.

¹³ WASSERMANN: A. **179**, 371 (1875). — ROSENTHALER: Pharm. Ztg. **51**, 839 (1906).

¹⁴ DEHN, SCOTT: Am. soc. **30**, 142 (1908).

¹⁵ LEVINE: J. Lab. clin. med. **11**, 809 (1926).

Mit konz. *Salpetersäure* färbt sich die wässrige Suspension orange, mit mehr Säure rot¹.

Phenylurethan. Nadeln, *F.* 95°² (aus Ligroin).

*α-Naphthylurethan*³. *F.* 122° (aus Ligroin).

*Diphenylurethan*⁴. *F.* 107—108° (aus Ligroin).

*p-Nitrobenzyläther*⁵. *F.* 53,6° (aus 95 proz. Alkohol).

*3,5-Dinitrobenzoat*⁶. Gelbe Nadeln, *F.* 131° (aus 95 proz. Alkohol).

*Dibromeugenol*⁷. Prismen, *F.* 59° (aus Alkohol). Dibromid-Tafeln, *F.* 118,5° (aus Alkohol)^{7,8}.

*Nitro Eugenol*⁹. Triklin-pinakoidale, große Krystalle vom Aussehen des Kaliumdichromats, *F.* 43—44° (aus Ligroin).

*Benzoat*¹⁰. *F.* 69,5°. Zur *Bestimmung* neben *Isoeugenol*, *F.* 33°, *Benzoat*, *F.* 104°, *Phenylurethan*, *F.* 152°, dient die Mischungsschmelzpunktskurve.

Azofarbstoff mit *p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid*¹¹. Absorptionsspektrum in Aceton blau 6100 — Max. Å, Alkohol purpur 5550 Max. Å, Wasser rot 5100 — Max. Å.

Bestimmung nach THOMS¹². Das Gesamteugenol (z. B. in Nelkenöl) wird folgendermaßen bestimmt: 5 g Öl werden mit 20 g 15 proz. Natronlauge durch 1/2 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift, die Eugenolnatriumlösung von den Sesquiterpenen getrennt, letztere 2mal mit je 5 ccm 15 proz. Lauge ausgewaschen. Die vereinigten Laugen werden mit 6 g Benzoylchlorid geschüttelt. Nach Ablauf der Reaktion wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, 50 ccm Wasser zugesetzt und durch wiederholtes Erhitzen bis zum Schmelzen unter steter Erneuerung des Waschwassers das Benzoat gereinigt. Dann wird letzteres noch feucht in 25 ccm 90 proz. Alkohol gelöst und unter Umschwenken erkalten lassen. Man läßt 1/4 Stunde bei 17° stehen, filtriert, läßt 20 ccm ablaufen, wäscht mit 5 ccm 90 proz. Alkohol nach und trocknet bei 101°. Von 25 ccm des Alkohols werden bei 17° 0,55 g Benzoyleugenol gelöst, was berücksichtigt wird.

$$\text{Prozentgehalt des Öls} = \frac{4100 \cdot (a + 0,55)}{67 \cdot b}$$

a = gefundene Menge Benzoat, *b* = angewendete Menge Öl. Resultate um 4% zu niedrig.

Bestimmung des freien Eugenols. 5 g Öl werden in 20 g Äther gelöst und mit 20 g 15 proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Der Äther wird 2mal mit je 5 g Natronlauge gewaschen, die vereinigten Laugen auf dem Wasserbade entfernt und weiter, wie oben, verfahren.

Bestimmung nach GILDEMEISTER, HOFFMANN¹³. Man füllt ein Cassiakölbehen zu 4/5 mit 3 proz. Natronlauge und 10 ccm Öl, schüttelt gut durch,

¹ HUERRE: Bull. sc. pharm. **29**, 180 (1922).

² SNAPE: B. **18**, 2432 (1885). — WEEHUIZEN: Rec. **37**, 268 (1918).

³ FRENCH, WIRTEL: Am. soc. **48**, 1736 (1926).

⁴ HERZOG: B. **40**, 1834 (1907).

⁵ REID: Am. soc. **39**, 307 (1917).

⁶ PHILLIPS, KEENAN: Am. soc. **53**, 1924 (1931).

⁷ CHASANOWITZ, HELL: B. **18**, 824 (1885). — Gildemeister, Hoffmann I, 610 (1928). 80°.

⁸ FRANKFORTER, LANDO: Am. soc. **27**, 646 (1905).

⁹ WESELSKY, BENEDIKT: M. **3**, 388 (1882).

¹⁰ MCKIE: Soc. **119**, 777 (1921). — JUNGE: Riechst. Ind. **7**, 112 (1932).

¹¹ PALKIN, WALES: Am. soc. **46**, 1488 (1924).

¹² THOMS: B. d. pharm. Ges. **1**, 278 (1891) — Arch. **241**, 592 (1903). — HOFFMEISTER: Arb. Pharm. Inst. **10**, 147 (1913). — VAN URK: Ph. Week. **62**, 668 (1925). — Gildemeister, Hoffmann I, 759 (1928).

¹³ Gildemeister, Hoffmann I, 755 (1928).

treibt durch Nachfüllen von Lauge die Nichtphenole in den Kolbenhals und liest nach mehreren Stunden ihr Volumen ab. Bei Nelkenölen erwärmt man 10 Minuten auf dem Wasserbade, um das Aceteugenol zu verseifen.

Verfahren für kleine Eugenolmengen: RETI: Ch. Ztg. **59**, 306 (1925).

Methode von HESSE: M. 318.

Nach ZEISEL: M. 487.

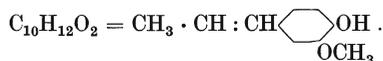
Bestimmung mit *Natriumamid*: M. 305. Auf $\pm 2\%$ genau.

Durch *Bromdampfaddition*¹ S. 1.

Methode von ZEREWITINOFF²: M. 371. Als Lösungsmittel dient Toluol oder Xylol. Resultate fast quantitativ. % Eugenol = $0,737 \frac{v}{s}$. v = Volumen des ausgeschiedenen Methans (0°, 760 mm), s = Gewicht des Öls in Grammen.

Mikrochemischer Nachweis³. Eugenolkalium mit konz. Kalilauge. Kurze, derbe Säulen und Nadeln, auch Büschel. — Eugenolnatrium⁴ mit 3proz. Natronlauge, die mit Bromnatrium gesättigt ist. Busch- oder straußförmig gruppierte Nadeln.

334. Isoeugenol.



Große, wasserhelle, rechteckige Tafeln, $F. 32^\circ$ ⁵. Riecht eugenolartig⁶, $Kp._{750} 270^\circ$ ⁷.

Nachweis. Die alkoholische Lösung gibt mit *Eisenchlorid* olivgrüne Färbung⁶. Verbindung mit *1, 3, 5-Trinitrobenzol*⁸. Hellrote Nadeln, $F. 70^\circ$.

*3, 5-Dinitrobenzoesäureester*⁹. $F. 158,4^\circ$ (aus n-Butylalkohol).

*Bromisoeugenoldibromid*¹⁰. Nadeln, $F. 138\text{—}139^\circ$ (aus Eisessig oder Ligroin).

Acetat. Rhombische¹¹ Nadeln, $F. 79\text{—}80^\circ$ (aus Benzol + Ligroin)⁶.

*Benzoat*¹². $F. 104^\circ$. — Siehe S. 260.

*Diphenylurethan*¹². $F. 112\text{—}113^\circ$ (aus Ligroin oder Alkohol).

*Pikryläther*¹³. Gelbe Nadeln, $F. 145\text{—}146^\circ$ (aus Eisessig).

*2, 4-Dinitrophenyläther*¹³. Gelbe Nadeln, $F. 129\text{—}130^\circ$ (aus abs. Alkohol).

*α -Naphthylurethan*¹⁴, $F. 149\text{—}150^\circ$ (aus Ligroin).

Bestimmung wie bei Eugenol.

C ₁₀ H ₁₂ O ₂ M. G. 164	
C	73,2%
H	7,3%

¹ ROSSMANN: B. **65**, 1850 (1932).

² ZEREWITINOFF: Z. anal. **68**, 321 (1926).

³ MOLISCH: Histoch. d. pflanzl. Gen. 1891, 40, 44. — ERDMAN: Pharm. Ztg. **75**, 909 (1930).

⁴ VAN URK: Ph. Week. **62**, 667 (1926). — TUNMANN, ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie 1931, 362.

⁵ Schimmel **1927**, 138. Gewöhnlich wird nur $F. 18\text{—}20^\circ$ gefunden.

⁶ TIEMANN: B. **24**, 2872 (1891).

⁷ Gildemeister, Hoffmann I, 612 (1928).

⁸ SUDBOROUGH, BEARD: Soc. **99**, 213 (1911).

⁹ PHILLIPS, KEENAN: Am. Soc. **53**, 1924 (1931).

¹⁰ ZINCKE, HAHN: A. **329**, 12 (1903).

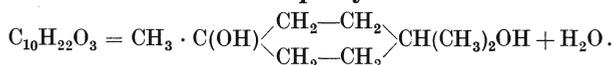
¹¹ BLASS: Z. Kr. **48**, 40 (1911).

¹² Gildemeister, Hofmann I, 613 (1928).

¹³ EINHORN, FREY: B. **27**, 2459 (1894). — DRP. 74433 (1894).

¹⁴ FRENCH, WIRTEL: Am. Soc. **48**, 1738 (1926).

335. Terpinhydrat.



Glänzende, rhombisch-bipyramidale¹, fast geruchlose² Krystalle³, *F.* 118,2°⁴ (aus Wasser), *Kp.* 258° (korr.)⁵. Sublimiert in feinen Nadeln². Schmilzt wasserfrei bei 104,7°⁴. Schmeckt schwach würzig und etwas bitter².

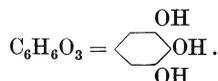
Nachweis. Mit konz. *Schwefelsäure*² orangegelbe Färbung und Harzgeruch, der durch Lauge verstärkt wird.

Mit *Ammoniumnitromolybdat* und konz. Schwefelsäure indigoblaue Färbung⁶.

Colorimetrische Bestimmung mit Phosphormolybdänsäure: PERELMANN: *Pharm. Ztg.* **77**, 1204 (1932). — Schimmel **1933**, 101.

$C_{10}H_{22}O_3$	M. G. 190
C	63,2%
H	11,6%

336. Pyrogallol.



Dünne Blätter und glänzende Nadeln⁷, *F.* 133—134°⁸, *Kp.*₇₆₀ 309° (korr.)⁹, *Kp.*₁₂ 171,5°¹⁰. Löslich in 2¹/₄ T. Wasser von 13°¹¹. Löslich in Alkohol und Äther¹¹. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die bei 25° gesättigte wässrige Lösung ist 4,02 molar¹². Schmeckt bitter und ist giftig¹³. Unzersetzt sublimierbar.

Nachweis. *Ferrosalze* geben weiße Trübung, *Ferrisalze* Blaufärbung, die rasch in Braunrot übergeht. Wenig Alkali stellt die Blaufärbung wieder her, stärkeres Alkali verursacht tiefrote Färbung^{14, 15}.

Etwa 0,05 g Pyrogallol werden mit 2 ccm Wasser und 5—10 Tropfen 1proz. *Jodjodkaliumlösung*¹⁶ geschüttelt, etwas verdünnt und einige Tropfen Natronlauge zugesetzt. Blau- bis rotviolette Färbung (Unterschied von Phloroglucin).

Die 50proz. alkoholische Lösung wird gut gekühlt und mit etwas *Lauge*¹⁷ versetzt. Allmählich permanganatrote Färbung (Unterschied von Phloroglucin)¹⁶.

Mit *Formaldehyd* und konz. Salzsäure beim schwachen Erwärmen rubinrot. Beim Sieden dunkelroter Niederschlag¹⁸.

1 ccm 0,1proz. *Osmiumtetroxydlösung* wird der Probe zugegeben. In verdünnten Lösungen (bis zu 1 T. Pyrogallol) in 2 Millionen T. Wasser rötlich-violette Färbung. In konzentrierten Lösungen fast schwarz¹⁹.

¹ ROSE: *Zentr. Min. Geol.* **1917**, 85.

² D.A.B VI, 685 (1926).

³ ARZRUNI: *A. phys.* **152**, 282 (1874).

⁴ CLAVERA: *An. fis. Quim.* **20**, 243 (1922).

⁵ WALLACH: *A.* **230**, 248 (1885). — PERKIN: *Soc.* **85**, 668 (1904) 120—121°.

⁶ ISNARD: *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 333 (1908).

⁷ ETTI: *B.* **11**, 1882 (1878).

⁸ STOHMANN, LANGBEIN: *J. pr.* (2) **45**, 336 (1892).

⁹ PERKIN: *Soc.* **69**, 1185 (1896).

¹⁰ ANSCHÜTZ: *J.* **1877**, 200.

¹¹ BRACONNOT: *A.* **1**, 27 (1830).

¹² KNOX, RICHARDS: *Soc.* **115**, 522 (1919).

¹³ BERNARD: *Prop. physiol. des liqu. de l'org.* II, 144 (1859).

¹⁴ JACQUEMIN: *C. r.* **77**, 593 (1873); **78**, 155 (1874). — CAZENEUVE, LINOSSIER: *Bull.* (2) **44**, 114 (1885).

¹⁵ WEINLAND, BINDER: *B.* **45**, 283 (1915).

¹⁶ SCHEWKET: *Bioch.* **54**, 283 (1915).

¹⁷ Auch mit Barytwasser: GOLDSCHMIEDT, ZERNER: *M.* **31**, 475 (1910).

¹⁸ ROSENTHALER: *Neue Arzneimittel*, S. 79. Berlin 1906. — SANCHEZ: *Bull.* (4) **9**, 1057 (1911). — GLÜCKSMANN: *Ap.Ztg.* **27**, 334 (1912).

¹⁹ MITCHELL: *Analyst* **49**, 162 (1924).

Spektroskopischer Nachweis als Phthalein: FORMÁNEK, KNOP: Z. anal. **56**, 291 (1895). — GSELL: Z. anal. **55**, 423 (1895). — MEDHI, WATSON: Soc. **107**, 1579 (1915).

*Phenylurethan*¹. Mikroskopische Nadeln, *F.* 173° (aus Alkohol + Äther).

*Diphenylurethan*². *F.* 211,5—212,5° (aus Alkohol).

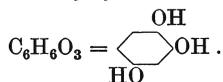
Bestimmung. Man fügt zur wässrigen Lösung überschüssige $n/_{10}$ -Jodlösung und Stärke, dann tropfenweise Natronlauge bis zur Entfärbung. Dann gibt man konz. Salzsäure zu und titriert mit Thiosulfat. Es werden 3 Mol. Jod verbraucht³.

Nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

Mikrochemischer Nachweis^{4, 5}. Brechungsindices 1,72, 1,49. Chinhydron mit *Benzochinon* kleine braune bis violette Stäbchen, Pleochroismus schwarz-gelb. Mit festem Chinon und verdünnter Essigsäure braune Prismen und Spieße, schwarze Büschel (1 : 100000). α -*Naphthochinon* dunkelbraune Nadeln und Besenformen. *p*-*Nitrosodimethylanilin*, alkoh. Lösung braune, *feine* Prismen und Nadelbüschel (1 : 1000). *Diazobenzolsulfosäure* (fest) orangerote und gelbe Prismen und Stäbe (1 : 1000).

$C_6H_6O_3$	M. G. 126
C	57,1%
H	4,9%

337. Oxyhydrochinon.



Monoklin-prismatische Blättchen oder Täfelchen (aus Äther)⁶, *F.* 140,5°⁷. Sublimierbar⁸.

Nachweis. Mit konz. *Schwefelsäure* Grünfärbung, die nach und nach in Violett umschlägt. Beim Erwärmen wird die Lösung dunkelkirschrot⁷.

Mit sehr verdünntem *Eisenchlorid* vorübergehend bräunlich, auf Zusatz von sehr wenig Sodalösung dunkelblau, mit mehr Soda weinrot⁹.

Bildung von Phenyltrioxyfluoron¹⁰. 0,5 mg Oxyhydrochinon werden in 10 Tropfen Alkohol gelöst, 1 Tropfen Benzaldehyd in 10 Tropfen Alkohol und 5—6 Tropfen 50proz. Schwefelsäure zugefügt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die alkoholische Lösung fluoresciert stark gelbgrün und wird auf Alkalizusatz rot.

Triacetat^{7, 11, 12}. Nadeln, *F.* 96,5—97° (aus abs. Alkohol oder Methylalkohol).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

Mikrochemischer Nachweis⁸. Aus dem Sublimat entwickeln sich Krystallbündel, die durch Anhauchen in kurze, fast rechteckige Stäbchen übergehen.

In Eisenchloridlösung gibt ein Kryställchen Oxyhydrochinon allmählich Krystallbüschel.

$C_6H_6O_3$	M. G. 126
C	57,1%
H	4,8%

¹ SNAPE: B. **18**, 2430 (1885).

² HERZOG: B. **40**, 1833 (1907).

³ GARDNER, HODGSON: Soc. **95**, 1825 (1909).

⁴ EMICH: Mikrochemie 1926, 241.

⁵ KLEIN, SIERSCH, LINSER: Öst. Bot. Z. **80**, 229 (1931).

⁶ BREZINA: M. **5**, 592 (1884).

⁷ BARTH, SCHREDER: M. **5**, 592 (1884).

⁸ VAN SCHERPENBERG: Diss. Delft 1918, 121.

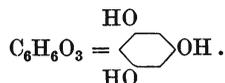
⁹ BARTH, SCHREDER: M. **4**, 179 (1883).

¹⁰ LIEBERMANN, LINDENBAUM: B. **37**, 1176 (1904).

¹¹ THIELE: B. **31**, 1248 (1898).

¹² VLIET: Organic Synth. **4**, 35 (1925).

338. Phloroglucin.



Rhombische¹ Tafeln und Blättchen mit 2 H₂O (aus Wasser)², das bei 100° entweicht². Das Hydrat hat *F.* 117°³, im geschlossenen Röhren bei 113 bis 116°⁴. Wasserfrei hat Phloroglucin bei raschem Erhitzen den *F.* 217—219°⁵. Sublimiert zum Teil unzersetzt⁶. Löst sich krystallwasserhaltig in 93 T. Wasser, wasserfrei in 118 T. von Zimmertemperatur⁷. Wird aus der wässrigen Lösung durch Natriumchlorid zum großen Teile ausgesalzen². Leicht löslich in Alkohol⁶ und Äther⁸. Schmeckt süß⁹. Kann aus schwach alkalischer Lösung ausgeäthert werden².

Nachweis. *Eisenchlorid*^{8, 10}. Die ursprünglich blauviolette Färbung wird an der Luft langsam bräunlichrot und reduziert dann stark sodaalkalisches Methylenblau.

Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens *Ammoniak* violettrot¹¹, ebenso beim Schütteln mit wenig Kalilauge und Luft oder Wasserstoff-superoxyd¹².

Phloroglucin zeigt die *LIEBERMANN*sche *Reaktion*¹³.

Mit 0,5proz. *Ammoniummetavanadat*lösung in konz. Schwefelsäure schwarzgrüne Färbung, die in der Wärme schwarz wird. Verdünnt man mit 4—5 T. Wasser, so fällt auf Zusatz von Lauge ein fleischfarbiger Niederschlag¹⁴.

Fichtenspanreaktion. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phloroglucin rot gefärbt¹⁵.

Mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd*^{3, 16} (0,5 g in Schwefelsäure 1:1) färbt sich verdünnte wässrig-alkoholische Phloroglucinlösung rosa, dann rot, schließlich fällt ein roter Niederschlag.

Mit *Vanillin-Salzsäure* (1 T. Vanillin in 200 T. 50proz. Alkohol und 600 T. konz. Salzsäure) Rotfärbung. Empfindlich für 0,001 mg. Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon zeigen die Reaktion nicht, wohl aber Thymol, Guajacol, Resorcin, Kresorcin, Orcin, Pyrogallol, Oxyhydrochinon, Eugenol und Safrol¹⁷.

Phloroglucin-Salzsäure gibt mit allen Allylverbindungen Rotfärbung¹⁸.

*Trimethyläther*¹⁹. Würfel oder Prismen (aus Alkohol), Säulen (aus Petroläther), *F.* 54—55°²⁰.

*Trikohlensäuretrimethylester*²¹. Prismen, *F.* 99—100° (korr.) aus Aceton + Wasser.

¹ WÜLFING: B. **20**, 298 (1887).

² TIEMANN, WILL: B. **14**, 954 (1881).

³ WILL: B. **20**, 297 (1887).

⁴ KAUFLE: M. **21**, 994 (1900).

⁵ BAEYER: B. **19**, 2187 (1886).

⁶ HLASIWETZ: J. **1855**, 702.

⁷ BÖHM: A. **302**, 175 (1898).

⁸ HOFMANN: B. **9**, 688 (1876).

⁹ HLASIWETZ: A. **96**, 120 (1855).

¹⁰ TIEMANN, WILL: B. **14**, 954 (1881). — BAEYER: B. **19**, 159 (1886). — BAUDISCH: Bioch. **92**, 189 (1918).

¹¹ BÖHM: A. **302**, 176 (1898).

¹² SCHEWKETT: Bioch. **54**, 283 (1913).

¹³ LIEBERMANN: B. **7**, 249 (1874).

¹⁴ PARRY: Giorn. farm. chim. **72**, 245 (1923).

¹⁵ WIESNER: Ak. Wien **77**, 1, 60 (1878). — CZAPEK: Z. physiol. **77**, 161 (1899).

¹⁶ JOACHIMOWITZ: Bioch. **82**, 327 (1917).

¹⁷ WAAGE: B. d. bot. Ges. **1890**, 281. — HARTWICH, WINCKEL: Arch. **242**, 462 (1904). — LINDT: Z. anal. **26**, 250 (1887). — JOACHIMOWITZ: Bioch. **82**, 325 (1917).

¹⁸ KOBERT: Z. anal. **46**, 711 (1907).

¹⁹ JOBST, HESSE: A. **199**, 52 (1879). — NIERENSTEIN: Collegium **1906**, 14. — FRIEDLÄNDER, SCHNELL: B. **30**, 2152 (1897).

²⁰ HERZIG, ERTHAL: M. **32**, 498 (1911).

²¹ E. FISCHER: A. **371**, 304 (1909). — FREUDENBERG: B. **53**, 1425 (1920).

*Triacetat*¹. Prismen, *F.* 105° (aus Alkohol).

*Trioxim*². Sandiges Krystallpulver (aus Wasser), oder farblose Warzen (aus Aceton). Wird bei 140° schwarz und explodiert bei 155°. Gibt gelbrote Fichten-spanreaktion.

*Prüfung auf Diresorcine*³. Wenige Milligramme der Probe werden mit ca. 1 ccm konz. Schwefelsäure übergossen, 1—2 ccm Essigsäureanhydrid zugefügt und 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt. Diresoringehalt verursacht schöne Blauviolett-färbung. Zusatz von Alkali macht die Färbung verschwinden. Reines Phloroglucin verursacht nur gelbe bis gelbbraune Färbung. Es lassen sich so noch 0,1% Diresorcine nachweisen.

Bestimmung nach VOTOČEK, POTMĚŠIL⁴. Man löst in 12proz. Salzsäure, fällt mit Furol (3facher Überschuß), filtriert nach 24 Stunden, wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und trocknet im Wasserstoffstrom bei 102 bis 105°.

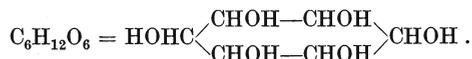
Nach FRANCIS, HILL⁵. Ungefähr ein Millimol Phloroglucin in 10—25 ccm Wasser wird mit 2—5 ccm 0,13n-Bromkalium und Kaliumbromat versetzt, 7 ccm 50proz. Schwefelsäure und ein paar Tropfen gesättigte Jodkaliumlösung zugegeben und mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat und Stärke zurücktitriert. Es werden genau 3 Atome Brom aufgenommen. Auf $\frac{1}{2}$ % genau.

Nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2029 (1907).

Mikrochemischer Nachweis. Mit *Bromwasser* stark polarisierende Nadeln, die auch moosartig angeordnet sein können⁶. *Nitrosodimethylanilin*⁷ (alkoh. Lösung mit Natriumacetat) rote, blaue oder braungelbe sechseckige Platten (1 : 10000). *Diazobenzolsulfosäure* orangefarbene Nadeln und Stäbe⁷.

C ₆ H ₆ O ₃	M. G. 126
C	57,1%
H	4,8%

339. Inosit.



Aus heißer Essigsäure oder heißem Wasser wasserfrei, aus Wasser unterhalb 50° mit 2 H₂O, die bei 100° entweichen⁸. Der wasserhaltige Inosit bildet monoklin-prismatische⁹, sechsseitige Krystalle, der wasserfreie blumenkohlartig gruppierte Nadeln, *F.* 225°^{10, 11}. Schmeckt stark süß⁸.

Nachweis. Man löst eine Spur der Probe in 1—2 Tropfen Salpetersäure 1,2, gibt 1 Tropfen 10proz. Chlorcalcium, dann 1 Tropfen 1—2proz. Platinchlorid zu und verdampft vorsichtig. Rosa- bis ziegelrote Färbung, die an feuchter Luft orange wird¹² (Rhodizonsäurebildung).

FISCHLER, KÜRTE¹³ empfehlen folgendes Verfahren: Trockene Probe (höchstens 0,01 g) mit $\frac{1}{3}$ Bariumsperoxyd verreiben, 1 Tropfen Wasser einrühren,

¹ HERZIG: M. 6, 888 (1885). — HELLER: B. 42, 2739 (1909).

² BAEYER: B. 19, 159 (1886). ³ HERZIG, ZEISEL: M. 11, 421 (1890).

⁴ VOTOČEK, POTMĚŠIL: B. 49, 1185 (1916). ⁵ FRANCIS, HILL: Am. soc. 46, 2498 (1924).

⁶ VAN SCHERPENBERG: Diss. Delft 1918, 133.

⁷ KLEIN, SIERSCH, LINSER: Öst. Bot. Z. 80, 229 (1931).

⁸ SCHERER: A. 73, 323 (1850). — MAQUENNE: A. ch. (6) 12, 94 (1887).

⁹ WYROUBOW: Z. Kr. 39, 315 (1904). ¹⁰ FICK: Pharm. Z. f. Rußl. 26, 117 (1887).

¹¹ GRIFFIN, NELSON: Am. soc. 37, 1556 (1915).

¹² SCHERER: A. 81, 375 (1852). — SEIDEL: Ch. Ztg. 11, 316, 67 (1887). — SALKOWSKI: Z. physiol. 69, 479 (1910). — DU MONT, ANDERSON: Z. physiol. 211, 101, 109 (1932).

¹³ FISCHLER, KÜRTE: Bioch. 254, 139 (1932).

über der Flamme eintrocknen. Nach dem Erkalten gleiche Menge Natrium-superoxyd und Wasser zugeben, in dünner Schicht vorsichtig erhitzen. Sauerstoff entweicht unter Schäumen. Gelbolivfärbung. Nach Erkalten auf Zusatz von konz. Schwefelsäure intensive, beständige Rotfärbung.

*Hexaacetat*¹. Monoklin-prismatische Tafeln (aus Alkohol)², Prismen (aus Toluol), *F.* 217°³. Sublimiert von 200°⁴ an.

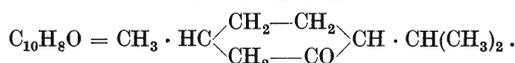
Hexabenzolat. Mikroskopisch kleine Nadeln, *F.* 258° (aus Alkohol)³.

*Hexaanisylinosit*³. Prismen, *F.* 225° (aus Chloroform + Alkohol 1:1).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₆ H ₁₂ O ₆	M. G. 180
C	40,0%
H	6,7%

340. Menthon.



Leicht bewegliche Flüssigkeit von Pfefferminzgeruch und schwach kühlendem⁵, bitterem Geschmack⁶, *F.* —6,6°⁷, *Kp.*₇₆₀ 209,6°⁸, *Kp.*₂₀ 96,6°⁸.

Nachweis. 2, 4-Dinitrophenylhydrason⁹. Orangerote Krystalle, *F.* 145° (aus Alkohol). Für Bestimmung: FERNANDEZ, SOCIAS, TORRES: *C.* 1932 I, 1808.

Oxim. *F.* 60—61°^{6, 10} (aus verd. Alkohol, Äther oder Petroläther).

*Semicarbazon*¹¹. *F.* 189° (aus Alkohol), Ausbeute 95%¹².

*Thiosemicarbazon*¹³. Prismatische Nadeln, *F.* 155—157° (aus Alkohol).

*Semioxamazon*¹⁴. Nadeln, *F.* 177° (aus Alkohol).

Bestimmung mit *Hydroxylamin* nach NELSON *S.* 269. Nicht sehr genau.

Durch *Überführung in Menthol*⁹. 15 ccm Öl in 60 ccm abs. Alkohol¹⁵ werden zum Sieden erhitzt und allmählich 5—6 g Natrium eingetragen. Wenn alles Natrium verbraucht ist, verdünnt man die erkaltete Flüssigkeit stark mit Wasser, säuert mit Essigsäure an, trennt das Öl ab, wäscht es mehrmals mit Kochsalzlösung und trocknet mit Natriumsulfat. Man bestimmt die Acetylzahl des ursprünglichen und des reduzierten Öls.

Enthält die Probe m_1 % Gesamtmenthol und das Reduktionsprodukt m_2 %, so ist der Prozentgehalt der Probe an Menthon = $\frac{(m_2 - m_1) \cdot 154}{156}$.

Nach ZEREWITINOFF: *B.* 40, 2029 (1907).

C ₁₀ H ₁₈ O	M. G. 144
C	83,3%
H	5,5%

¹ GROTH: *Ch. Kr.* 3, 611 (1910).

² DE JONG: *Rec.* 27, 258 (1908).

³ GRIFFIN, NELSON: *Am. soc.* 37, 1556 (1915).

⁴ MAQUENNE: *A. ch.* (6) 12, 101 (1887).

⁵ Gildemeister, Hoffmann I, 583 (1928).

⁶ BECKMANN: *A.* 250, 327 (1889).

⁷ NANSTONE: *Soc.* 95, 603 (1909).

⁸ V. RECHENBERG: *Destillation* 1923, 294.

⁹ ALLEN: *Am. soc.* 52, 2957 (1930).

¹⁰ WALLACH: *A.* 277, 157 (1893); 312, 171 (1900). — MARTINE: *A. ch.* (8) 13, 121 (1908). — MAILHE, MURAT: *Bull.* (4) 9, 467 (1911).

¹¹ WALLACH: *B.* 28, 1963 (1895). — BECKMANN: *A.* 289, 366 (1896). — PICKARD, LITTLEBURY: *Soc.* 101, 124 (1912). — FLATTAU, LABBÉ: *Bull.* (3) 19, 788 (1898). — MARTINE: *A. ch.* (8) 13, 121 (1908).

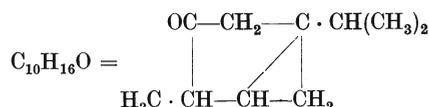
¹² REILLY, DRUMM: *Analyst* 56, 702 (1931).

¹³ NEUBERG, NEIMANN: *B.* 35, 2053 (1902).

¹⁴ Gildemeister, Hoffmann I, 751 (1928).

¹⁵ BECKMANN: *J. pr.* (2) 55, 18 (1897).

341. Thujon.



Angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit. α -Form linksdrehend, β -Form (Tanacetone) rechtsdrehend. Keine optischen Antipoden. Werden durch Alkali zum Teil ineinander umgewandelt¹. *Kp.* 200—201°².

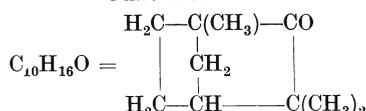
Nachweis. *Tribromid*³. *F.* 121—122° (aus Essigester).

*Semicarbazon*⁴. α -Form rhombisch-bisphenoidische Prismen, *F.* 186—188° (aus Methylalkohol). β -Form hexagonal-trapezoedrische Krystalle. Beim raschen Abkühlen der methylalkoholischen Lösung auf 0°. *F.* 174—175°. Geht beim Stehen in die α -Form über.

Bestimmung. Man kocht mit Hydroxylaminchlorhydrat und Bicarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung, setzt Salzsäure zu, verdünnt, neutralisiert mit $n/2$ -Lauge (Methylorange) und titriert mit $n/10$ -Lauge und Phenolphthalein das unverbrauchte Hydroxylamin⁵.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	M. G. 152
C	79,0%
H	10,4%

342. Fenchon.



Etwas ölige Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch, *F.* 5—6°⁶, *Kp.* 192 bis 193°^{6,7}, *Kp.*₁₀₀ 121,95°⁷, *Kp.*₁₀ 68,3°⁷. Läßt sich durch Oxydation mit konz. Salpetersäure und Permanganat reinigen⁶.

Nachweis. *Oxim*^{6,8}. Man kocht die alkoholische Lösung mit überschüssiger Lauge und Hydroxylaminchlorhydrat 4—6 Stunden. Nadelchen (aus Alkohol), Prismen (aus Essigester). Auch gut aus Chloroform-Alkohol 2:1. Monoklin-sphenoidisch. *F.* 165° (beim raschen Erhitzen). Scheidet sich beim Verdünnen der alkalischen Lösung aus, während evtl. vorhandenes Campherxim gelöst bleibt. Sublimierbar. Flüchtig mit Wasserdampf.

*Azin*⁹. Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Methylalkohol oder Benzol), *F.* 106—107°.

*Semicarbazon*¹⁰. Bildet sich sehr langsam. Scharf ausgebildete, große, glänzende, dicke, rhombische Prismen, *F.* 184° (aus verd. Alkohol). Die inaktive Form krystallisiert schwer. *F.* 172—173°. Da das Semicarbazon des

¹ WALLACH: A. **336**, 249 (1904).

² WALLACH: A. **336**, 263 (1904).

³ WALLACH: A. **286**, 101 (1895); **323**, 334 (1902).

⁴ WALLACH, BÖCKER: A. **336**, 251, 260 (1904). — Die nicht ganz reine Substanz schmilzt bei 184,5—186°: Gildemeister, Hoffmann I, 578 (1928).

⁵ NELSON: Ind. eng. ch. **3**, 588 (1911).

⁶ WALLACH: A. **263**, 130 (1891). — RIMINI: G. **26 II**, 502 (1896).

⁷ WALLACH: A. **272**, 102 (1893); **362**, 195 (1908). — 193,5°: v. RECHENBERG: Destillation, 2. Aufl., 251, 291 (1923).

⁸ JANDER: A. **259**, 327 (1890). — WALLACH: A. **272**, 104 (1893); **286**, 140 (1895); **315**, 278 (1901). — DELÉFINE: Bull. (4) **35**, 1330 (1901).

⁹ KISHNER: Russ. **43**, 592 (1911). — WOLFF: A. **394**, 97 (1912).

¹⁰ RIMINI: G. **30 I**, 604 (1900). — WALLACH: A. **353**, 211 (1907). — HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON: B. **47**, 887 (1914). — Gildemeister, Hoffmann I, 576 (1928).

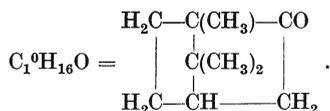
Camphers sich viel schneller bildet, kann dieser Umstand zur Abscheidung von Campher aus Fenchon dienen.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon¹. Orangegelbe Nadeln, *F.* 140°, nach vorhergehendem Sintern (aus Alkohol).

Trennung von Fenchon und Campher² (siehe auch oben). Man kocht 2 Stunden mit 5proz. Aluminiumchlorid am Rückflußkühler, wäscht mit Wasser und verdünnter Lauge und destilliert das unangegriffen gebliebene Fenchon ab (evtl. mit Wasserdampf)³.

C ₁₀ H ₁₆ O	M. G. 152
C	79,0%
H	10,4%

343. Campher.



Riecht eigentümlich durchdringend und schmeckt brennend scharf, etwas bitter, hinterher kühlend⁴, *F.* 179°⁵, *Kp.* 209,1°⁶. Dünne Tafeln (durch langsame Sublimation bei Zimmertemperatur)⁷; flächenreiche Krystalle (aus Alkohol nach Zusatz von Natronseife)⁸; farnkrautähnliche Gebilde (aus 50proz. Alkohol)⁶. Flüchtig mit Wasserdampf⁹. Mit 38proz. Salzsäure gibt natürlicher Campher Rotfärbung¹⁰. Die Menge des in 10 Teilen dieser Säure Unlöslichen gibt ein gutes Maß ab zur Schätzung der Verunreinigungen. Diese Reaktion sowie die blau-grüne Färbung mit Vanillin-Salzsäure ist, wegen der Verschiedenheit der Verunreinigungen, nicht sehr verlässlich⁵. Natürlicher und synthetischer Campher lassen sich daher nur durch Bestimmung des Drehvermögens unterscheiden^{10, 11}.

Prüfung. *Pinenchlorhydrat*¹² und *Bornylchlorid*¹³ werden durch die Beilsteinprobe nachgewiesen. Empfindlichkeit 0,02%. Man kann auch das Semicarbazidverfahren anwenden und die Verunreinigungen mit Wasserdampf abtreiben. Siehe auch ZELGER: C. 1924 II, 1835 (Terpenbestimmung). Zum Nachweis von *Borneol* und *Isoborneol* acetyliert man in Xylol und verseift. Zur *Bestimmung des Camphengehaltes* erwärmt man mit Eisessig und wenig Schwefelsäure. Es entsteht Isobornylacetat, dessen Verseifungszahl bestimmt wird¹⁴.

Nachweis in ätherischen Ölen¹⁵. a) 25 g Öl werden mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat, 1 g Natriumacetat und 25 ccm 90proz. Alkohol versetzt, nach 24 Stunden mit Wasserdampf destilliert und der Destillationsrückstand etwas konzentriert. *Camphersemicarbazon*¹⁶ [Nadeln, *F.* 247—248° (korr.) aus Alkohol], unter Umständen nebst Hydrazodicarbonamid, *F.* 255°, scheidet sich ab. Das Semi-

¹ BRADY: Soc. 1931, 756.

² Roue, Bertrand fils 1909 II, 38. — Schimmel 1910 I, 184.

³ RIMINI: G. 30 I, 604 (1900). — WALLACH: A. 353, 211 (1907). — HENDERSON, HENDERSON, HELBRON: B. 47, 1887 (1914). — Gildemeister, Hoffmann I, 576 (1928).

⁴ D.A.B. VI, 127 (1926).

⁵ SALAMON: Pharm. J. 110, 432 (1923).

⁶ FOERSTER: B. 23, 2983 (1890).

⁷ JOHN: A. ch. (2) 31, 332 (1827).

⁸ TRAUBE: Z. Kr. 27, 531 (1897).

⁹ BUCHNER: Rep. f. Pharm. 9, 224 (1820).

¹⁰ LENZ: Arch. 249, 295 (1911).

¹¹ BOHRISCH: Ph. Z.-H. 4, 28, 527, 777 (1907). — TUNMANN: Schweiz. Woch. 47, 517 (1909).

¹² LOHMANN: B. d. pharm. Ges. 19, 222 (1909).

¹³ STEPHAN: B. d. pharm. Ges. 19, 228 (1909).

¹⁴ BERTRAM, WALBAUM: J. pr. (2) 49, 1 (1894). — HESSE: B. 39, 1140 (1906).

¹⁵ Schimmel 1913 II, 69.

¹⁶ BREDT, PERKIN: J. pr. (2) 89, 216, 239 (1914).

carbazon muß daher nach der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure auf Camphergeruch geprüft werden.

b) Zu stark abgekühlter Permanganatlösung (1:6) läßt man das Öl allmählich zutropfen. Der Campher bleibt unverändert, kann mit Wasserdampf überdestilliert und aus dem Destillat ausgeäthert werden. (Nur bei Abwesenheit von Borneol und Isoborneol anwendbar, die bei der Oxydation in Campher übergehen.)

Oxim^{1,2}. Nadeln (aus verd. Alkohol); monokline Prismen (aus Ligroin + Äther), *F.* 120°.

p-Bromphenylhydrazon³. Schwach gelbe Blättchen, *F.* 101° (aus Alkohol).

2, 4-Dinitrophenylhydrazon⁴. Orangegelbe Nadeln, *F.* 175° (aus Alkohol).

*Oxydation zu Camphersäure*⁵. 15 g Campher werden mit 16 ccm Wasser und 24 ccm Salpetersäure 1,42 50 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Camphersäure wird mit wenig Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. *F.* 187° (d-Säure); 204—205° (synthetische Säure).

Trennung von Fenchon⁶. Das Gemisch der Oxime wird in der 5—7fachen Menge siedenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten und Verdünnen mit dem gleichen Volumen Soda und 8—10 Volumen Wasser fällt das Fenchonoxim aus. Campheroxim wird durch Essigsäure abgeschieden. Man kann auch das Oximgemisch mit Salzsäure (1:10) digerieren und durch Ammoniak fällen, wobei das Campheroxim gelöst bleibt.

SEMMLER⁷ destilliert über Natrium, wobei Fenchon übergeht und Natriumcampher zurückbleibt.

WALLACH⁸ läßt eine ca. 20proz. alkoholische Lösung von ca. 5 g der Probe mit einer Auflösung von 5 g Semicarbazidchlorhydrat und 5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser 2 Tage stehen und destilliert dann mit Wasserdampf. Aus dem Rückstand krystallisiert das Camphersemicarbazon, das noch ein wenig Fenchonsemicarbazon enthält.

Von *Borneol*⁹. Man stellt mit Phthalsäure-, Bernsteinsäure- oder Stearinsäureanhydrid die Borneolester dar und treibt den Campher mit Wasserdampf über oder äthert die alkalisch gemachte Lösung aus.

Bestimmung mit Hydroxylamin¹⁰. 1 g Campher wird mit 35 ccm Reagens (20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 30 ccm Wasser und 125 ccm Alkohol) 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten 6 ccm $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zugefügt und mit Wasser auf 500 ccm verdünnt. Ein aliquoter Teil wird mit $\frac{n}{2}$ -Lauge neutralisiert (Methylorange) und das überschüssige Hydroxylamin mit $\frac{n}{10}$ -Lauge zurücktitriert (Phenolphthalein). Jeder ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge entspricht 0,01509 g Campher. Man kann auch das Oxim durch 2proz. Soda abscheiden und durch Ätherausschüttelung reinigen und direkt bestimmen. In diesem Fall sind 4% als Korrektur zuzufügen. Erniedrigung des *F.* deutet auf Verunreinigung durch Isofenchon.

Mit *Benzhydrazid*¹¹. 10 ccm Campherspiritus werden mit 50 ccm alkoholischer *n*-Benzhydrazidlösung 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der

¹ LENZ: Arch. **249**, 286 (1911). ² BREDT, PERKIN: J. pr. (2) **89**, 216, 239 (1914).

³ TIEMANN: B. **28**, 219 (1895). ⁴ BRADY: Soc. **1931**, 756. — Siehe S. 272.

⁵ DEUSSEN: Arch. **247**, 311 (1909). ⁶ DELÉPINE: Bull. (4) **35**, 1334 (1924).

⁷ SEMMLER: B. **40**, 4591 (1907). ⁸ WALLACH: A. **353**, 215 (1907).

⁹ SEMMLER: Äth. Öle III, 512. Leipzig 1906. — HALLER: C. r. **108**, 1308 (1889).

¹⁰ NELSON: Ind. eng. ch. **3**, 588 (1911). — Siehe WALTHER: Ph. Z. H. **40**, 62 (1899); **41**, 613 (1900). — AUWERS: B. **22**, 605 (1889). — LENZ: Arch. **249**, 292 (1911). — FULLER: Ind. eng. ch. **3**, 791 (1911). — BOUGAULT, LEROY: J. pharm. chim. (8) **8**, 49 (1928).

¹¹ LAUTENSCHLÄGER: Arch. **256**, 88 (1918).

Alkohol abgedampft, mit Wasser versetzt, filtriert, das Filtrat auf 100 ccm gebracht, 10 ccm der Lösung mit 50 ccm n_{10} -Jodlösung und etwas Natronlauge versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit n_{10} -Thiosulfat zurücktitriert.

1 Campher = 2 J.

Mit *Salol*. Die beiden Substanzen vereinigen sich zu einer schweren, öligen Molekularverbindung. Das überschüssige Salol wird abgetrennt und bestimmt: SÜSSE: Ph. Z. H. **69**, 499 (1928).

Bestimmung im Campheröl durch Fraktionieren und Ausfrieren: LOEHR: Ch. Ztg. **25**, 292 (1901).

Entfernung von Verunreinigungen durch Permanganat, Isolierung durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff: GORI: A. ch. appl. **15**, 283 (1925).

Bestimmung des *d-Camphers durch Polarisation*¹. Die wässrige Lösung wird nach Sättigung mit Kochsalz durch Benzol ausgeschüttelt, auf 50 ccm gebracht und im 200-mm-Rohr polarisiert.

Camphergehalt = $2,4683 \cdot \alpha/L - 0,01747 (\alpha/L)^2$, α = abgelesener Winkel, L = Länge des Rohrs in dm. Gewisse Verunreinigungen können den Drehungswinkel erhöhen. — Abhängigkeit von der Konzentration: MALONE: J. pharm. chim. (7) **8**, 505 (1913).

Bestimmung des *Brechungsindex*: SCHOORL: Ph. Week. **66**, 977 (1929). — WRATSCHKO: Pharm. Ztg. **74**, 1257 (1929).

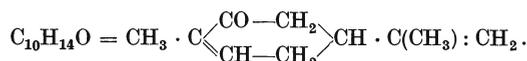
Bestimmung der *K. L. T.*: ROSSET: A. ch. anal. appl. **18**, 49 (1913).

Mikrochemischer Nachweis². Kleine Stückchen tanzen auf Wasser (ein Verhalten, das auch Menthol, Borneol, buttersaures Barium und verwandte Salze zeigen).

Semicarbazon. Prächtige, flache Nadeln. Gerade Auslöschung. Additionsfarbe in der Längsrichtung.

C ₁₀ H ₁₆ O	M. G. 152
C	79,0%
H	10,4%

344. Carvon.



Nach Kümmel riechende Flüssigkeit, die in starker Kälte erstarrt³, Kp_{735} 230°, Kp_{5-6} 91°⁴. Läßt sich durch die Natriumsulfitverbindung oder als Schwefelwasserstoffcarvon reinigen⁴.

Nachweis. β -*Naphthylhydrazon*⁵. Feine Nadeln, F . 147° (aus Äther + Petroläther).

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*⁶. Carminrote Krystalle, F . 189° (aus Essigester oder Chloroform und Alkohol).

¹ FÖRSTER: B. **23**, 2981 (1890). — DEUSSEN: Arch. **247**, 308 (1909). — LENZ: Arch. **249**, 297 (1911). — COLLINS: Ind. eng. ch. **4**, 514 (1912). — GRÉLOT: Bull. sc. pharm. **20**, 449 (1913). — EATON: J. ass. off. agr. ch. **9**, 288 (1926). — FRANÇOIS, SEGUIN: Ann. fals. **21**, 204 (1928).

² EMICH: Mikrochemie 1926, 251.

³ WALLACH: A. **252**, 129 (1889).

⁴ WALLACH: A. **305**, 224 (1899). — DEUSSEN: J. pr. (2) **190**, 318 (1914). — Gildemeister, Hoffmann I, 556 (1928).

⁵ ROTHENFUSSE: Arch. **245**, 375 (1907).

⁶ ALLEN: Am. soc. **52**, 2958 (1930).

*Oxim*¹. Monokline Prismen, *F.* 72—73° (aus Alkohol). Inaktives Oxim *F.* 93°. *Semicarbazon*². *F.* 162—163°. Inaktives Semicarbazon *F.* 154—156°.

*Schwefelwasserstoffcarvon*³. Lange Nadeln, *F.* 190° (inaktives Carvon), 210 bis 211° (aktive Carvone), aus 3 T. Chloroform und 1 T. Alkohol.

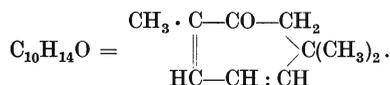
Bestimmung nach dem *Sulfitverfahren*⁴ S. 71. Carvon reagiert schnell und glatt. Bestimmung mit *Natriumbisulfit*: LABBÉ: Bull. (3) **23**, 283 (1900).

Als *Oxim*¹. Man verwendet ziemlich starke Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat in 90proz. Alkohol. Die Reaktion ist bei ca. 75° in einer Stunde beendet. Die frei gewordene Säure wird mit alkoholischer Kaliumcarbonatlösung zurücktitriert. Man macht eine Doppelbestimmung, wobei eine Probe etwas übertitriert wird und dann zu der andern so lange Kaliumcarbonatlösung gegeben wird, bis eben dieser Farbenton auftritt.

Als *Semicarbazon*². Das rohe Semicarbazon, *F.* 140—142°, wird gewogen und berücksichtigt, daß in einem Gemisch von 300 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol 0,12 g löslich sind.

Mit *Benzhydrazid*: LAUTENSCHLÄGER: Arch. **256**, 88 (1918).

345. Eucarvon.



Nach Pfefferminze und Menthon riechendes Öl, *Kp.* 210—215°⁵, *Kp.*₁₀ 88°⁶. Geht beim Kochen in Carvacrol über⁵.

Nachweis. Durch Erhitzen mit gesättigter, methylalkoholischer Kalilauge rötlich-violette, dann violette, indigoblaue Färbung, die auf Wasserzusatz verschwindet^{7, 8}.

Semicarbazon^{7, 8}. Säulen, *F.* 185° (aus Alkohol).

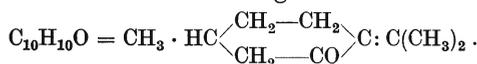
Oxim^{8, 9}. Schuppen, *F.* 106° (aus Methylalkohol).

Benzylideneucarvon^{8, 9}. Gelbliche Prismen, *F.* 112—113° (aus verd. Alkohol).

Bestimmung wie Carvon.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	M. G. 150
C	80,0%
H	9,3%

346. Pulegon.



Süßlich und pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit¹⁰, *Kp.*₇₅₀ 224°, *Kp.*₁₀₀ 151,3°¹¹, *Kp.*₆ 84°¹². Zur Reinigung führt man mit Schwefeldioxyd in die Sulfosäure über und regeneriert mit Alkali¹³.

¹ SCHREINER: Pharm. Rev. **14**, 76 (1896) — Soc. Ind. **20**, 16 (1801). — ALDEN, NOLTE: Pharm. Arch. **2**, 81 (1899). — WALTHER: Ph. Z. H. **40**, 621 (1899). — Schimmel **1912 I**, 148. — BENNETT, DONOVAN: Analyst **47**, 146 (1922). — Gildemeister, Hoffmann I, 751 (1928). — BENNETT, COCKING: Analyst **56**, 79 (1931). — Schimmel **1933**, 100.

² REILLY, DRUMM: Analyst **53**, 209 (1928).

³ WALLACH: A. **305**, 224 (1899). — DEUSSEN: J. pr. (2) **190**, 318 (1914). — Gildemeister, Hoffmann I, 556 (1928).

⁴ BURGERS: Analyst **29**, 78 (1904). — SADTLER: Am. soc. **27**, 1321 (1905). — Gildemeister, Hoffmann I, 743, 750 (1928).

⁵ BAEYER: B. **27**, 812 (1884).

⁶ AUWERS: A. **415**, 164 (1918). ⁷ KAKU, KONDO: J. pharm. soc. Japan **51**, 3 (1931).

⁸ RABE, WEILINGER: B. **36**, 237 (1903). — KAKU, CHO, Orita: J. pharm. soc. Japan **51**, 112 (1931).

⁹ WALLACH: A. **305**, 239 (1899). ¹⁰ WALLACH: B. **28**, 1965 (1895).

¹¹ v. RECHENBERG: Destillation 259, 297 (1923). — Gildemeister, Hoffmann I, 561 (1928).

¹² GRIGNARD, SAVAËT: Bull. soc. ch. Belg. **35**, 101 (1927).

¹³ WALLACH: A. **331**, 332 (1904).

Nachweis. 2, 4-Dinitrophenylhydrizon¹. Carminrote Tafeln, *F.* 142° (aus Petroläther). Für quant. Bestimmung: FERNANDEZ, SOCIAS, TORRES: C. 1932 I, 1808.

*Semicarbazon*². Prismen, *F.* 172° (aus Alkohol).

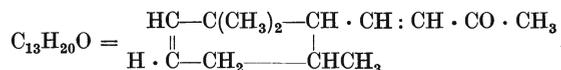
*Bisnitrosopulegon*³. Feine Nadeln, *F.* 81,5°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

Bestimmung als Trihydrotrisulfonsaures Natrium⁴. 1 g Öl wird mit 8 Tropfen 2proz. Rosolsäure versetzt, wenn nötig mit $\frac{1}{2}$ -Natronlauge neutralisiert, mit 50 ccm titrierter Natriumsulfitbisulfidlösung vermischt und 5 Stunden unter Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten ermittelt man den Säureverbrauch mit $\frac{1}{2}$ -Natronlauge. Siehe dazu BURGESS: Analyst 29, 82 (1904). (Cassiakölbchen S. 281.) — BENNETT: Perf. Rec. 9, 208 (1918) und S. 69, 71. Drei Säureäquivalente entsprechen einem Molekül Pulegon.

Mit *Hydroxylamin*⁵ S. 269.

C ₁₀ H ₁₀ O	M. G. 146
C	82,2%
H	6,8%

347. Iron.



Öl von eigenartigem, an Veilchenwurzel erinnerndem Geruch, der erst in starker Verdünnung dem gewisser Veilchensorten gleicht⁶. *Kp.*₁₆ 144°⁷, *Kp.*₂ 111—112°⁶.

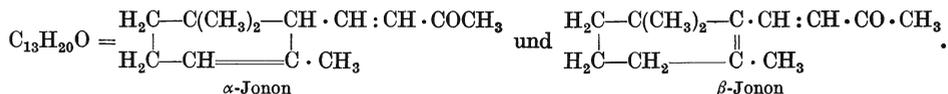
Nachweis. *p*-Bromphenylhydrizon^{6, 7}. *F.* 174—175° (aus Methylalkohol).

*Thiosemicarbazon*⁸. *F.* 181° (aus Benzol-Petroläther).

Bestimmung nach v. BAEYER^{6, 9}. 50 g Öl werden mit 85 g phenylhydrazin-*p*-sulfosaurem Natrium, 500 ccm Wasser und 4 g konz. Schwefelsäure geschüttelt, über Nacht stehengelassen, 6 g wasserfreie Soda zugesetzt und 200—300 ccm Ammoniumsulfatlösung zugesetzt. Nach dem Schütteln mit Äther müssen 3 Schichten entstehen, evtl. muß noch Wasser zugesetzt werden. Man entfernt alle Verunreinigungen durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther, versetzt die Seifenschicht mit einer Lösung von 70 g Schwefelsäure und 120 g Glaubersalz in 800 ccm Wasser und destilliert mit Wasserdampf. Das übergehende Öl wird als Iron gerechnet.

C ₁₃ H ₂₀ O	M. G. 192
C	81,3%
H	10,4%

348. Jonon.



Fast farbloses Öl von ausgesprochenem Cedernholzgeruch¹⁰. In sehr starker Verdünnung riecht es nach Veilchen und Weinblüte. Wirkt betäubend auf die

¹ BRADY: Soc. 1931, 756.

² WALLACH: A. 365, 246 (1909).

³ BAEYER, HENRICH: B. 28, 654 (1895). — BAEYER, PRENTICE: B. 29, 1078 (1896). — GAGE: Pharm. Rev. 16, 413 (1898). — Gildemeister, Hoffmann I, 563 (1928).

⁴ ROMEO, GIUFFRÉ: A. ch. appl. 15, 363 (1925). — Gildemeister, Hoffmann III, 728 (1931).

⁵ NELSON: Ind. eng. ch. 3, 588 (1911).

⁶ Gildemeister, Hoffmann I, 592 (1928).

⁷ TIEMANN, KRÜGER: B. 26, 2675 (1893).

⁸ CHUIT: Rev. gén. chim. 6, 443 (1903).

⁹ v. BAEYER: Jonongutachten. Berlin 1899.

¹⁰ Gildemeister, Hoffmann I, 588 (1928).

Geruchsnerven. $Kp_{.10}$ 126—128°¹, $Kp_{.4-5}$ 104—105°², α -Jonon $Kp_{.12}$ 127,6°³. Die physikalischen Eigenschaften eines Jononpräparats lassen keinen Schluß auf seine Reinheit zu. Man entfernt daher^{2,4} Nebenprodukte der Fabrikation durch Kochen mit der 3fachen Gewichtsmenge mit verd. Soda neutralisierter Natriumbisulfitlauge (10—15 Stunden am Rückflußkühler) verdünnt mit Wasser und extrahiert 4mal mit Äther. Liegt relativ reines Jonon vor, so tritt auf Wasserzusatz nur schwache Trübung, sonst Ölabscheidung ein. Falls die extrahierten Anteile noch nach Jonon riechen, ist eine nochmalige Behandlung erforderlich. Die Differenz zwischen dem angewandten und dem extrahierten Öle entspricht dem Jonongehalt. Die Konstanten des aus der Bisulfitverbindung mit Lauge durch Wasserdampf abgeschiedenen Jonons, sowie Semicarbazon und p-Bromphenylhydrazon lassen einen annähernden Schluß auf das relative Mengenverhältnis von α - und β -Jonon zu².

349. α -Jonon.

Nachweis. *p*-Bromphenylhydrazon⁵. Man benutzt eine kalt bereitete Lösung von p-Bromphenylhydrazin in so viel Eisessig, daß auf Zusatz von 2 Vol. Wasser nichts ausfällt. Versetzt man die Lösung von Jonon in Eisessig mit dem Reagens und nach einiger Zeit mit wenig Wasser, so fällt zuerst α -Jononbromphenylhydrazon aus. *F.* 142—143°, nach Erweichen um 135° (aus Eisessig, Ligroin oder verd. Methyl- oder Äthylalkohol). Lange, zugespitzte Nadeln (aus Ligroin).

Semicarbazon^{5,6}. Gepulvertes, schwefelsaures Semicarbazid wird in Eisessig eingetragen, der die äquivalente Menge Natriumacetat enthält. Man läßt 24 Stunden stehen, fügt dann das Jonon zu und läßt wieder 3 Tage stehen. Dann wird mit viel Wasser versetzt, ausgeäthert und die Ätherschicht durch Schütteln mit Sodalösung von Essigsäure befreit. Der Ätherrückstand wird mit Ligroin gewaschen und das α -Jononsemicarbazon aus Benzol unter Ligroinzusatz oder aus warmem Ligroin, schließlich aus 60proz. Alkohol umkrystallisiert. Dünne Nadeln, *F.* 137—138°.

*Oxim*⁷. Aus Ligroin bei sehr starker Abkühlung (—10 bis —20°), *F.* 89—90°. Oximesigsäure *F.* 98—99° (aus Ligroin).

2, 4-Dinitrophenylhydrazon⁸. Scharlachrote Nadeln, *F.* 125—128° (aus Petroläther).

*Thiosemicarbazon*⁹. *F.* 121° (aus Alkohol).

*Natriumdisulfitverbindung*¹⁰ mit 1½ H₂O. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser), monokline Rhomben (aus Alkohol). Vollkommen unlöslich in Kochsalz (Trennung von β -Jonon). Die freie Säure, Blättchen, hat *F.* 205° (u. Zers.).

*Semicarbazon*¹¹. Feine Nadeln, *F.* 137—138° (aus Benzol + Ligroin oder aus Ligroin, dann aus 60proz. Alkohol).

350. β -Jonon.

Nachweis. *p*-Bromphenylhydrazon¹². Große rechteckige Tafeln, *F.* 115—116° (aus Alkohol oder Ligroin). Geht beim 1stündigen Kochen mit Eisessig in ein bei 166—167° schmelzendes Isomeres über (Unterschied von α -Jonon)³.

¹ TIEMANN: B. **31**, 851 (1898).

² Gildemeister, Hoffmann I, 588 (1928).

³ CHUIT: Rev. gén. chim. **6**, 432 (1903).

⁴ SCHMIDT: Z. ang. **13**, 189 (1900).

⁵ TIEMANN: B. **31**, 877 (1898).

⁶ TIEMANN: B. **28**, 1754 (1895).

⁷ TIEMANN: B. **31**, 875, 1737 (1898).

⁸ BRADY: Soc. **1931**, 756. Aus dem Isomerengemisch.

⁹ CHUIT: Rev. gén. chim. **6**, 422, 510 (1903).

¹⁰ DRP. 106512 (1899). — SCHMIDT: Z. ang. **13**, 191 (1900).

¹¹ TIEMANN: B. **31**, 876, 1738 (1898).

¹² TIEMANN: B. **31**, 872 (1898). — SCHMIDT: Z. ang. **13**, 191 (1900). — SABETAY: C. r. **189**, 808 (1929).

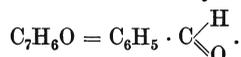
Semicarbazon^{1,2}. Nadeln, *F.* 148—149° (aus Alkohol). Schwerer löslich in Alkohol als das Isomere.

*Thiosemicarbazon*³. *F.* 158° (aus verd. Alkohol).

*Natriumdisulfitverbindung*⁴ aus konz. wässriger Lösung, Semicarbazon. Kleine glänzende Täfelchen mit 4 H₂O.

C ₁₃ H ₂₀ O	M. G. 192
C	81,3%
H	14,4%

351. Benzaldehyd.



Bittermandelartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von brennendem, aromatischem Geschmack⁵, *F.* — 55,6°⁶, *Kp.*₇₆₀ 178,1°, *Kp.*₁₀₀ 111,8°, *Kp.*₁₀ 60,6°⁷.

Prüfung auf *Nitrobenzol*⁸. 2 T. Öl werden mit 1 T. Kalilauge geschüttelt. Bei Gegenwart von Nitrobenzol Grünfärbung. Auf Wasserzusatz Schichtenbildung. Die obere, grüne Schicht wird beim Stehen rot.

1 Tropfen Benzaldehyd in 5 ccm Wasser mit 0,2 g Natriumdisulfit geschüttelt. Reiner Aldehyd wird geruchlos⁹.

Wenn mehr als 10% Nitrobenzol vorhanden sind, kann man zu Anilin reduzieren¹⁰. Erhitzt man das Öl mit 6 ccm 80proz. Essigsäure und 25 g Stanniolpapier, so tritt bei 5% Nitrobenzol rasch Lösung ein. Bei geringerem Gehalt löst sich das Staniol langsam bei Zimmertemperatur. Bei 0,1% färbt es sich nach 10 Minuten schwarz, bei 0,01% grau beim Stehen über Nacht¹¹.

Auf *Chlorgehalt*. Zum qualitativen Nachweis ist hier die BEILSTEINsche Probe nicht zu empfehlen¹², wohl aber die Kalkprobe (*M.* 133) oder die Verbrennungsmethode¹³, die am besten als quantitative Bestimmungsmethode ausgeführt wird¹⁴. Man verwendet die in Abb. 10 abgebildete Lampe. Genaue Beschreibung des Verfahrens *M.*₄ 251 und Gildemeister, Hoffmann I, 781 (1928).

Nachweis. Mit *Acenaphthen*¹⁵ und konz. Schwefelsäure rotviolett.

Mit *nitrohydroxylaminsaurem Natrium* in Wasser bei 50—60° entsteht Benzhydroxamsäure, die mit Eisenchlorid Rotfärbung gibt¹⁶. Rhombische Blättchen, *F.* 131—132° (aus Wasser)¹⁷.

Mit *Metaphosphorsäureäthylester* und *Dimethylanilin* beim schwachen Erwärmen malachitgrün¹⁸.

¹ TIEMANN: *B.* **31**, 872 (1898). — SCHMIDT: *Z. ang.* **13**, 191 (1900). — SABETAY: *C. r.* **189**, 808 (1929).

² TIEMANN: *B.* **31**, 1736 (1898). — PENFOLD, PHILLIPS: *Roy. Soc. West-Austr.* **14**, 1 (1928).

³ CHUIT: *Rev. gén. chim.* **6**, 510 (1903).

⁴ DRP. 106512 (1899). — SCHMIDT: *Z. ang.* **13**, 191 (1900).

⁵ WÖHLER, LIEBIG: *A.* **3**, 253 (1832).

⁶ TIMMERMANS: *Bull. soc. ch. Belg.* **30**, 68 (1921).

⁷ v. RECHENBERG: *Destillation*, 2. Aufl., 249, 290 (1923).

⁸ BOURGOIN: *Bull.* (2) **17**, 243 (1872).

⁹ HASSE: *Ch. Ztg.* **46**, 233 (1922).

¹⁰ RECLAIRE: *Perf. Rec.* **13**, 356 (1922).

¹¹ PRINS: *Perf. Rec.* **13**, 356 (1922).

¹² Gildemeister, Hoffmann I, 779 (1928).

¹³ Schimmel **1890 I**, 29; **1904 II**, 57.

¹⁴ Schimmel **1920**, 67; **1921**, 56; **1923**, 96. — UTZ: *D. Parf. Ztg.* **8**, 71 (1922). — VOIGT: *Z. ang.* **35**, 654 (1922). — RÜBKE: *Z. ang.* **36**, 156 (1923). — FAUST, SPÄNGLER: *Ch. Ztg.* **49**, 724 (1925).

¹⁵ DE FARI: *G.* **46 I**, 334 (1916).

¹⁶ ANGELICO, FANARA: *G.* **31 II**, 28 (1901).

¹⁷ KLEIN: *A.* **161**, 363 (1872); **166**, 180 (1873). — RIMINI: *Atti Linc.* (5) **10 I**, 357 (1901).

¹⁸ LANGHELD: *B.* **43**, 1860 (1910).

p-Nitrophenylhydrazon¹. Orangerote Nadelchen, *F.* 192—193° (aus Alkohol). Löslich in Lauge mit hellponceauroter Farbe, auf Alkoholzusatz tief violettrot.

p-Bromphenylhydrazon². Gelblichweiße Nadeln (aus Petroläther) oder Blättchen (aus Alkohol), *F.* 125°.

α -Naphthylhydrazon³. Blaßgelbe Nadeln oder Blättchen, *F.* 144—145° (aus Alkohol).

β -Naphthylhydrazon⁴. Farblose Blättchen, *F.* 194°.

Benzaldimethon⁵. Prismatische Tafeln, *F.* gegen 193° (aus abs. Alkohol). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettbraun. Anhydrid *F.* 200° (aus Eisessig).

Semicarbazon⁶. Längliche Tafeln, *F.* 221—222° (aus verd. Alkohol).

Semioxamazon⁷. Sublimiert in langen Fäden, *F.* 264°. Fast unlöslich.

Benzaldimethylbarbitursäure⁸. Hellgelbe Blätter, *F.* 164—165° (aus Butylalkohol).

Bestimmung mit Natriumdisulfit⁹. Ungefähr molekulare Mengen von Benzaldehyd und gestellter Bisulfitlösung werden gemischt und die nicht gebundene schweflige Säure mit Jod zurücktitriert. Benzaldehyd

= $J \times 0,41788$. Ausführung nach RIPPER S. 53. Anwendung zur Bestimmung neben Terpenöl, Benzoesäure und Benzylalkohol¹⁰.

Nach ARDAGH, WILLIAMS: *M.* 460. Man verwendet 60proz. Alkohol als Lösungsmittel.

Nach E. v. MEYER: *M.* 460. Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung $\times 0,00265$ = Benzaldehyd. Siehe DENNER: *Ind. eng. ch.* 1, 256 (1909). — HOFFMEISTER: *Arb. pharm. Inst. Dahlem* 10, 147 (1913).

Anwendung für kleine Benzaldehydmengen: HÉRISSEY: *J. pharm. chim.* (6) 23, 60 (1906). — WIRTH: *Arch.* 249, 387 (1911).

Genauer ist die Fällung als *p*-Nitrophenylhydrazon¹¹ (auf ca. 0,6%). Gewicht des Niederschlags $\times 0,440$ = Gewicht des Benzaldehyds.

Man kann auch das abgeschiedene Phenylhydrazon [monokline Prismen, *F.* 159° (aus verd. Alkohol)] wägen^{9, 12}. Nitrobenzol oder Benzoesäure stören nicht.

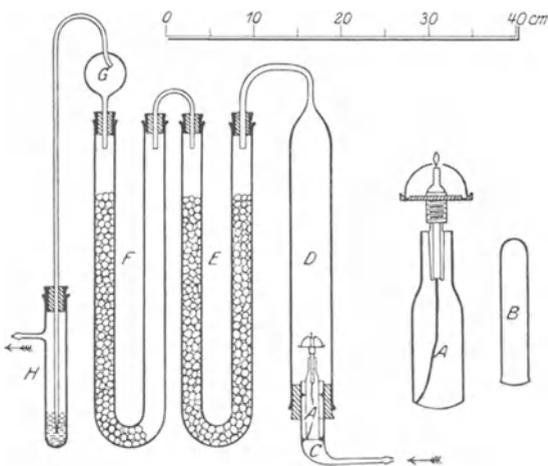


Abb. 10. Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd.

¹ SHOPPEE: *Soc.* 1932, 696.

² BILTZ, SIEDEN: *A.* 324, 314 (1902).

³ FICHTER, SCHIESS: *B.* 33, 751 (1900).

⁴ PADOA, GRAZIANI: *Atti Linc.* (5) 18 II, 270 (1909). — FICHTER, FRÖHLICH: *Z. Farb. Text.* 2, 251 (1903).

⁵ VORLÄNDER, STRAUSS: *A.* 309, 379 (1899).

⁶ WILSON, KEENAN: *J. ass. of agr. ch.* 13, 389 (1930). — WUYTS, BERMAN, LACOURT: *Bull. soc. ch. Belg.* 40, 665 (1931).

⁷ KERP, UNGER: *B.* 30, 589 (1897).

⁸ AKABORI: *B.* 65, 141 (1932).

⁹ BUCHERER, SCHWALBE: *B.* 39, 2820 (1906). — FEINBERG: *Am.* 49, 87 (1913).

¹⁰ HASTINGS: *J. Am. pharm. ass.* 12, 769 (1923), fand die Methode unbefriedigend.

¹¹ FEINBERG: *Am.* 49, 87 (1913).

¹² DENIS, DUNBAR: *Ind. eng. ch.* 1, 256 (1909). — GOLZE: *J. pharm. chim.* (7) 12, 44 (1915). — WOODMANN, DAVIS: *Ind. eng. ch.* 4, 588 (1912). — HASTINGS: *J. Am. pharm. ass.* 12, 769 (1913).

Argentometrische Bestimmung¹. Wie bei Acetaldehyd S. 56.

Bestimmung nach der *Reaktion von CANNIZZARO*². 1—2 g Aldehyd werden mit 20—25 ccm $\frac{n}{2}$ benzylalkoholischer Lauge 2 $\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflußkühler gekocht, mit Wasser verdünnt und zurücktitriert. Blinde Probe!

Colorimetrische Bestimmung mit fuchsinschwefliger Säure: WOODMAN, LYFORD: Am. soc. **30**, 1607 (1908).

Bestimmung als *Benzoessäure*: MORVILLEZ, DÉFONEZ: J. pharm. chim. (8) **6**, 204 (1927).

Methode von LAUTENSCHLÄGER: Arch. **256**, 82 (1918).

Mikrochemischer Nachweis³. *Phenylhydrazin*. Gelbe Nadeln und schmale, längliche Blättchen, die unter 34° auslöschen.

o-Nitrophenylhydrazin. Kleine, rotbraune Nadeln.

p-Nitrophenylhydrazin. Gelbbraune, spinnen- und wirbelartige Büschel.

m-Nitrobenzhydrazid. Schwach bräunliche, leicht gewundene Fäden, oft kleine Sterne.

p-Nitrobenzhydrazid. Bräunliche, dendritisch verzweigte Komplexe.

Semicarbazid. Große, fast tafelförmige Krystalle oder schiefwinklige Stäbchen. Gerade Auslöschung und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung.

C ₇ H ₆ O	M. G. 106
C	79,3%
H	5,6%

352. Acetophenon, Hypnon.



Monoklin-prismatische⁴ Blätter, *F.* 20,5°⁵, *Kp.*₇₄₆ 201,5° (korr.)⁶, *Kp.*₁₂ 83,5°⁷.

Nachweis. *Diphenylhydrazon*⁸. Fast farblose Warzen, *F.* 97—98° (aus Alkohol).

*β-Naphthylhydrazon*⁹. Farblose Nadelchen, *F.* 150° (aus Alkohol).

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*¹⁰. *F.* 237°: *M.* 429 (aus Alkohol + Essigester oder Chloroform)

*Semicarbazon*¹¹. Tafeln, *F.* 198° (aus verd. Alkohol). Das käufliche Hypnon enthält Äthylphenylketon, Semicarbazon, *F.* 179°.

*Semioxamazon*¹². Lange, glänzende Nadeln, *F.* 214° (aus Alkohol).

*5-Methylsemioxamazon*¹³. Nadeln, *F.* 179° (aus Wasser).

*Thiosemicarbazon*¹⁴. *F.* 108° (aus Benzol). Silbersalz (aus verd. Lösung) weißes Pulver. *Ag* = 36,0%.

Bestimmung nach ARDAGH, WILLIAMS¹⁵. Man arbeitet in wässrig-alkoholischer Lösung. *p_H* = 4—5¹⁶.

Nach MESSINGER: *M.* 246. — CUCULESCU: Bul. fac. St. Cernăuți **2**, 143 (1928).

¹ PONNDORF: B. **64**, 1920 (1931). ² PALFRAY, SABETAY, SONTAG: C. r. **194**, 1502 (1932).

³ GRIEBEL: Z. Nahr. **47**, 438 (1924). — EMICH: Mikrochemie 1926, 242. — GRIEBEL, WEISS: Mik. **5**, 158 (1927).

⁴ AMINOW: Ark. Kem. **6**, Nr 4 (1916).

⁵ PIUTTI: B. **39**, 2771 (1906). — JAEGER: Z. an. **101**, 141 (1917).

⁶ SENDERENS: Bull. (4) **7**, 653 (1910).

⁷ AUWERS, EISENLOHR: J. pr. (2) **84**, 20 (1911).

⁸ PFÜLF: A. **239**, 222 (1887).

⁹ INCE: A. **253**, 42 (1889).

¹⁰ ALLEN: Am. soc. **52**, 2958 (1930).

¹¹ HOPPER: J. Roy. Techn. Coll. **2**, 52 (1929).

¹² KERP, UNGER: B. **30**, 585 (1897). — RADCLIFFE, LOO: Perf. Rec. **10**, 39 (1919). — WILSON, PICKERING: Soc. **123**, 395 (1923).

¹³ TIERIE: Rec. **52**, 357 (1933). — Das Acetonderivat bildet feine Nadeln, *F.* 127° (aus Benzol). — Benzaldehydderivat *F.* 245° (aus Alkohol).

¹⁴ NEUBERG, NEIMANN: B. **35**, 2053 (1902).

¹⁵ ARDAGH, WILLIAMS: Am. soc. **47**, 2983 (1925). — DAWSON: Ark. Soc. **99**, 1749 (1911).

¹⁶ ARDAGH, KELLAM, RUTHERFORD, WALSTAFF: Am. soc. **54**, 721 (1932).

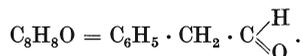
Mikrochemischer Nachweis¹. *m*-Nitrophenylhydrazin. Blaßgelbe, selten gebogene Nadeln.

p-Nitrophenylhydrazin. Dunkelgelbe, meist gebogene, häufig bandartig gewundene Nadeln.

m-Nitrobenzhydrazid. Farblose, stern- oder büschelförmige Aggregate spitzer, meist gebogener Nadeln.

Semicarbazid. Nadeln (100 μ) optisch negativ mit gerader Auslöschung und unregelmäßige Sternchen (200 μ).

353. Phenylacetaldehyd.



Flüssigkeit von äußerst intensivem Hyacinthen-Geruch², *Kp.* 193—194°³, *Kp.*₁₁ 88°⁴. Polymerisiert sich leicht⁵.

Nachweis. *Oxim*⁶. Spieße, *F.* 103° (aus Äther oder Petroläther).

*Semicarbazon*⁷. Prismen, *F.* 156° (aus verd. Alkohol).

*Phenylhydrazon*⁸. Fast farblose Prismen, *F.* 62—63° (aus niedrig siedendem Ligroin).

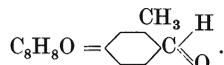
*Diphenylhydrazon*⁷. Farblose Krystalle, *F.* 101—102° (aus Alkohol).

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁹. Goldgelbe Blättchen, *F.* 110° (aus Alkohol).

Bestimmung nach der *Bisulfitmethode*¹⁰ S. 281. Man benutzt Kölbchen mit am Boden angeschmolzenem Rohr, da die nicht aldehydischen Bestandteile sich unten ansammeln.

C ₈ H ₈ O	M. G. 120
C	80,0%
H	6,7%

354. o-Toluylaldehyd.



Nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, *Kp.* 197° (korr.), *Kp.*₂₀ 90°¹¹.

Nachweis. Durch *Oxydation* zu o-Toluylsäure beim Stehen an der Luft: BORNEMANN: B. 17, 1467 (1884).

*Oxim*¹². Nadeln, *F.* 49° (aus niedrig siedendem Ligroin). Acetat *F.* 55—56° (aus Äther).

*Semicarbazon*¹³. Nadeln, *F.* 217—218° (aus Amylalkohol)

*Diphenylhydrazon*¹⁴. Nadeln, *F.* 104°.

Bestimmung wie Benzaldehyd S. 275.

¹ BEHRENS: Ch. Ztg. 26, 1152 (1902).

² ERLNMEYER: B. 13, 306 (1880).

³ ÉTARD: A. ch. (5) 22, 248 (1881).

⁴ STOBBE, LIPPOLD: J. pr. (2) 90, 277 (1914).

⁵ RADZISZEWSKI: B. 9, 372 (1876).

⁶ DOLLFUSS: B. 25, 1917 (1892). — HARRIES, DE OSA: B. 37, 843 (1904).

⁷ HENLE: B. 38, 1366 (1905). — AUWERS, KEIL: B. 36, 3911 (1903).

⁸ E. FISCHER, SCHMITT: B. 21, 1072 (1898). — HENLE: B. 38, 1365 (1905).

⁹ BRADY: Soc. 1931, 756.

¹⁰ RECLAIRE: Perf. Rec. 14, 341 (1921).

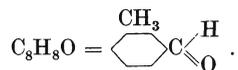
¹¹ FOURNIER: C. r. 137, 717 (1903). — AUWERS: A. 408, 236 (1915).

¹² DOLLFUSS: B. 25, 1921 (1892).

¹³ BLAISE, COURTOT: Bull. (3) 35, 373 (1906). — WUYTS, BERMAN, LACOURT: Bull. soc. ch. Belg. 40, 665 (1931).

¹⁴ MAURENBRECHER: B. 39, 3585 (1906). — RORIVE, TOLLENS: B. 40, 3107 (1907).

355. m-Toluylaldehyd.



Flüssigkeit von Bittermandelgeruch¹, $Kp_{.745}$ 195°², $Kp_{.17}$ 93—94°³. Gibt eine kristalline Bisulfitverbindung⁴.

Nachweis. Durch *Oxydation* an der Luft zu m-Toluylsäure: GUNDELACH: Bull. (2) 26, 44 (1876).

*Phenylhydrazon*⁵. Prismen, $F.$ 91° (aus Ligroin oder verd. Alkohol).

*p-Nitrophenylhydrazon*⁴. $F.$ 157°.

Mischschmelzpunkte der p-Nitrophenylhydrazone von Benzaldehyd (A) und m-Toluylaldehyd (B):

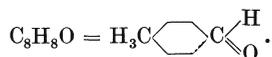
A%	0	14,7	24,7	30,5	36,1	46,8	55,5	65,7	84,0	100
F.	157°	152°	148,5°	148°	154°	162°	167,5°	173°	182,7°	190°

*Oxim*⁴. Prismen, $F.$ 60° (aus Ligroin).

*Semicarbazon*⁶. Nadeln oder Platten, $F.$ 223—224° (aus Amylalkohol).

Bestimmung wie Benzaldehyd S. 275.

356. p-Toluylaldehyd.



Pfefferähnlich riechende Flüssigkeit⁷, $Kp.$ 204°⁷, $Kp_{.20}$ 98—100°³.

Nachweis. Durch *Oxydation* an der Luft zu p-Toluylsäure: CANNIZZARO: A. 124, 254 (1862).

Hydrotoluylamid^{8, 9}. Nadeln, $F.$ 95° (aus Äther durch Alkohol)¹⁰.

*Oxim*¹¹ (aus Benzol) $F.$ 79—80° (Antioxim). $F.$ 108—110° (Synoxim). Acetat (Synoxim) $F.$ 85° (aus Benzol durch Ligroin).

*Phenylhydrazon*¹². Blätter, $F.$ 121° (aus Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazon^{13, 14}. Dunkelrote Nadelchen mit grüner Fluoreszenz, $F.$ 198°.

*Diphenylhydrazon*¹⁵. Nadeln, $F.$ 83—84°.

*Semicarbazon*¹⁶. Nadeln (aus Alkohol), Platten (aus Amylalkohol), $F.$ 234°^{3, 16, 17}.

Aldazin^{9, 13}. Gelbe Prismen oder Blätter, $F.$ 158° (aus Alkohol).

Bestimmung wie Benzaldehyd S. 275.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	M. G. 120
C	80,0%
H	6,7%

¹ GUNDELACH: Bull. (2) 26, 44 (1876).

² AUWERS: A. 408, 237 (1915).

³ DRP. 268786 (1914).

⁴ SHOPPEE: Soc. 1932, 705.

⁵ MORITZ, WOLFFENSTEIN: B. 32, 2533 (1899). — BORNEMANN: B. 17, 1468 (1884). — RUDOLPH: A. 248, 100 (1888). — LAW, PERKIN: Trans. Faraday-Soc. I (1904). Faraday lecture.

⁶ SOMMER: B. 33, 1078 (1900).

⁷ CANNIZZARO: A. 124, 254 (1862).

⁸ FÜRTH: M. 27, 841 (1906).

⁹ GATTERMANN: A. 347, 365 (1906).

¹⁰ FRANCIS: B. 42, 2218 (1909).

¹¹ HANTZSCH: Z. phys. 13, 510, 523 (1894).

¹² LAW, PERKIN: Trans. Faraday-Soc. I. (1904) Faraday lecture. — GATTERMANN: A. 347, 353 (1906). — PADOA, GRAZIANI: Atti Linc. (5) 18 II, 560 (1909).

¹³ HANZLÍK, BIANCHI: B. 32, 1286 (1899).

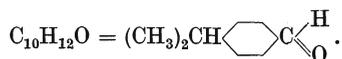
¹⁴ EKENSTEIN, BLANKSMA: Rec. 22, 439 (1903).

¹⁵ MAURENBRECHER: B. 39, 3585 (1906). — RORIVE, TOLLENS: B. 40, 3107 (1907).

¹⁶ FOURNIER: C. r. 137, 717 (1903). — BLAISE, COURTOT: Bull. (3) 35, 373 (1906).

¹⁷ WUYTS, BERMAN, LACOURT: Bull. soc. ch. Belg. 40, 665 (1931).

357. Cuminol.



Flüssigkeit vom Geruch des Kümmelöls, *Kp.*₇₆₀ 235,5°¹, (korr.), *Kp.*₂₀ 115—117°². Reinigung mit Bisulfit: KRAUT: A. 92, 67 (1854). — Isolierung mit naphthionsaurem Calcium: DRP. 124229 (1901).

Nachweis. *Semicarbazon*³. Blättchen (aus Alkohol), Platten (aus abs. Alkohol), *F.* 210—211°.

*Phenylhydrazon*⁴. Feine Nadeln, *F.* 129° (aus Alkohol oder Ligroin).

*Diphenylhydrazon*⁵. Hellgelbe Nadeln, *F.* 78,5—79,5°.

*α-Naphthylhydrazon*⁶. Gelbliche Nadelchen, *F.* 159° (aus Alkohol).

*β-Naphthylhydrazon*⁶. Farblose Blättchen, *F.* 184° (aus Alkohol).

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁷. Kleine, rote Nadeln, *F.* 241° (aus Benzol).

*p-Bromphenylhydrazon*⁸. Gelbliche Nadeln, *F.* 135°.

*β-Naphthocinchoninsäure*⁹. Citronengelbe Nadeln, *F.* 255°.

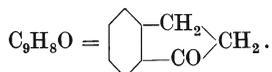
Bestimmung nach PALFRAY, SABETAY, SONTAG S. 276.

Nach KLEBER¹⁰. 2 g Öl werden mit 10 ccm 2proz. alkoholischer Phenylhydrazinlösung (frisch bereitet) verschlossen 1 Stunde stehengelassen, dann 20 ccm ⁿ/₁₀-Salzsäure zugefügt, gemischt, 10 ccm Benzol zugegeben, gut geschüttelt, die saure Schicht (30 ccm) abfiltriert. 20 ccm Filtrat werden mit 10 Tropfen Äthylorangelösung (1:2000) und ⁿ/₁₀-Kalilauge bis zur deutlichen Gelbfärbung titriert. Dann blinder Versuch. Siehe auch Citral, S. 71.

Mikrochemischer Nachweis¹¹. *p-Nitrobenzhydrazid*. Unregelmäßig ausgebildete Prismen und Stäbchen.

C ₁₀ H ₁₂ O	M. G. 148
C	81,0%
H	8,1%

358. α-Hydrindon, Indanon-1.



Nadelchen (aus Wasser), Platten (aus Petroläther)¹². Riecht phthalidartig und schmeckt bitter¹². *F.* 42°¹³, *Kp.* 243—245°¹², *Kp.*₁₃ 129°¹⁴. Leicht flüchtig mit Wasserdampf¹³.

Nachweis. *Oxim*^{12, 15}. Glänzende Nadeln, *F.* 146° (aus Alkohol). Acetyl-derivat Nadeln, *F.* 84,5—85,5° (aus Petroläther)¹⁶.

¹ PERKIN: Soc. 69, 1199 (1896).

² DRP. 268786 (1914).

³ WALBAUM, HÜTHIG: J. pr. (2) 66, 55 (1902). — WALLACH: A. 340, 6 (1905). — LAW, PERKIN: Ch. News 92, 67 (1905).

⁴ RUDOLPH: A. 248, 101 (1888). — KNÖPFER: M. 31, 94 (1910). — STOBBE: A. 359, 45 (1908).

⁵ MAURENBRECHER: B. 39, 5866 (1906).

⁶ PADOA, GRAZIANI: Atti Linc. (5) 18 II, 270 (1909).

⁷ BRADY: Soc. 1931, 756.

⁸ GRAZIANI: Atti Linc. (5) 19 II, 192 (1910).

⁹ Rosenthaler 1923, 142.

¹⁰ KLEBER: Am. Perf. 6, 284 (1912). — Schimmel 1912 I, 65; 1913 I, 42.

¹¹ GRIEBEL, WEISS: Mik. 5, 158 (1927).

¹² GABRIEL, HAUSMANN: B. 22, 2018 (1889).

¹³ MOUREU: Bull. (3) 9, 570 (1893).

¹⁴ AUWERS: A. 415, 160 (1918).

¹⁵ WISLICENUS, KÖNIG: A. 275, 344 (1893).

¹⁶ KIPPING: Soc. 65, 490 (1894).

*Azin*¹. Nadeln oder Prismen (aus Benzol), Platten (aus Methylalkohol), *F.* 164—165° (u. Zers.).

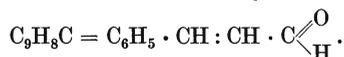
*Semicarbazon*¹. Tafeln mit 7 H₂O (aus verd. Essigsäure). Verliert das Wasser über konz. Schwefelsäure. *F.* (wasserfrei) 233°².

*Phenylhydrazon*³. Farblose Prismen, *F.* 130—131° (aus verd. Alkohol).

*p-Nitrophenylhydrazon*². Orangefarbiges Krystallpulver (aus Eisessig), braunrote, glänzende Blättchen (aus Xylol), *F.* 234—235°.

C ₉ H ₈ O	M. G. 132
C	81,8%
H	6,0%

359. Zimtaldehyd.



Gelbe Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch des Zimtöls, *F.* —7,5°⁴, *Kp.* 250—252° (u. ger. Zers.)⁵, *Kp.*₉₀ 172°, *Kp.*₈ 112°⁵. Beim Vermischen mit starker Salpetersäure bildet sich die in Blättchen krystallisierende Verbindung C₉H₉O₄N⁶, die durch Wasser zerlegt wird und zur Reinigung des Zimtaldehyds verwendet werden kann.

Nachweis. *Semicarbazon*⁷. Blättchen, *F.* 215—216° (aus Wasser).

*Phenylhydrazon*⁸. Feine, schwach gelbe Nadeln oder Platten, *F.* 169—170° (aus Alkohol), fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen.

p-Bromphenylhydrazon^{9, 10}. Gelbgrüne Nadeln, *F.* 143°.

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*¹¹, Rote Blättchen, *F.* 248° (aus Benzol oder Essigester)^{7, 12}.

*p-Nitrophenylhydrazon*¹³. Orangerote Krystalle, *F.* 194° (aus abs. Alkohol).

*Diphenylhydrazon*¹⁴. Gelbe Nadeln, *F.* 135—136° (aus verd. Alkohol).

*β-Naphthylhydrazon*¹⁵. Kanariengelbe Krystalle, *F.* 188° (aus Alkohol).

*p-Phenylendiaminverbindung*¹⁵. Leuchtend gelbe Nadelchen, *F.* 223—224° (aus Alkohol oder Benzol). Die Fällung ist fast quantitativ.

*β-Naphthylaminverbindung*¹⁵. Gelbe Krystalle, *F.* 125° (aus Alkohol).

Oxydation durch Stehen an der Luft führt zu Zimtsäure^{9, 16}.

*Semioxamazon*¹⁷. Sublimiert in wolligen Nadelchen, *F.* 274° (u. Zers.) Unlöslich.

*Dimethon*¹⁸. Farblose Prismen und Stäbchen (prismatisch), *F.* 212—214° (korr.) unter Gelbfärbung (aus Alkohol). Anhydrid stark glänzende Blättchen, *F.* 174—175° (aus Alkohol). Bei niedriger Temperatur (10—15°) entsteht eine metastabile Form, gelbe Blätter, *F.* 161° (korr.), aus 30° warmem Alkohol.

¹ REVIS, KIPPING: Soc. **71**, 250 (1897).

² AUWERS, AUFFENBERG: B. **52**, 106 (1919).

³ WISLICENUS, KÖNIG: A. **275**, 345 (1893). — KÖHLER: Am. **42**, 380 (1909).

⁴ ALTSCHUL, SCHNEIDER: Z. phys. **16**, 24 (1895).

⁵ V. RECHENBERG: Destillation, 2. Aufl., 300 (1923).

⁶ DUMAS, PÉLIGOT: A. ch. (2) **57**, 322 (1852). — PFEIFFER: A. **376**, 298 (1910).

⁷ YOUNG, WITHAM: Soc. **77**, 230 (1900).

⁸ E. FISCHER: B. **17**, 575 (1884). — MICHAELIS, JACOBI: B. **26**, 2160 (1893).

⁹ Gildemeister, Hoffmann I, 529 (1928). ¹⁰ GRAZIANI: G. **43 II**, 538 (1913).

¹¹ BRADY: Soc. **1931**, 756.

¹² PURGOTTI: G. **24 I**, 565 (1894).

¹³ DIEHL, EINHORN: B. **18**, 2337 (1885). — VECCHIOTTI: G. **43 II**, 640 (1913).

¹⁴ MAURENBRECHER: B. **39**, 3585 (1906).

¹⁵ ROTHENFUSSER: Arch. **245**, 360 (1907). — Schimmel **1908 I**, 175.

¹⁶ MULDER: A. **34**, 171 (1840). — STRECKER: A. **93**, 371 (1855). — ERLÉNMEYER: B. **38**, 2562 (1905). — PHILLIPS: Pharm. J. (4) **39**, 129 (1914).

¹⁷ KERP, UNGER: B. **30**, 590 (1897).

¹⁸ VORLÄNDER: Z. anal. **77**, 260 (1929).

*Cinnamylidendimethylbarbitursäure*¹. Orangegelbe Nadeln, *F.* 196—197° (aus Eisessig).

Bestimmung nach BENNETT² S. 69, 71. Wichtig ist größte Reinheit der Reagenzien.

Nach der *Bisulfitmethode*³. Man benutzt ein Cassiakölbchen (Abb. 11) von reichlich 100 ccm Inhalt mit ca. 13 cm langem Hals von 8 mm lichter Weite mit Einteilung in $\frac{1}{10}$ cm. Der Hals faßt etwas über 6 ccm, für Öle mit Aldehydgehalt unter 40% etwas über 10 ccm. In das Kölbchen kommen 10 ccm Öl und die gleiche Menge ca. 30proz. Natriumbisulfit, das nicht viel freie Säure enthält. Man schüttelt, bringt auf das kochende Wasserbad und setzt nach und nach unter häufigem Schütteln Bisulfitlösung zu, bis der Kolben gut $\frac{3}{4}$ voll ist. Wenn Klärung eingetreten und der Aldehydgeruch verschwunden ist, wird aufgefüllt, bis das Öl in den Kolbenhals getreten ist. Nach dem Erkalten wird die Menge der Nichtaldehyde abgelesen.

Enthält das Öl (wie Ceylonzimtöl) Aldehyde, die sulfonsaure Salze geben, und solche, deren Bisulfitverbindungen wasserlöslich sind, so werden 10 ccm Öl mit 20 ccm Bisulfit durchgeschüttelt und wiederholt angewärmt, bis Klärung eingetreten ist, dann mit weiteren 20 ccm Bisulfitlösung diese Prozedur wiederholt. Dann füllt man das Kölbchen mit destilliertem Wasser so weit, daß die Flüssigkeit bis nahezu beim Halsansatz steht, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Klärung und treibt dann mit Kochsalzlösung das Öl in den Skalenbereich.

RIPPER⁴ und DODGE⁵ titrieren den Überschuß an Bisulfit bei niedriger Temperatur mit Jod zurück.

Nach der *Sulfitmethode*⁶. 10 ccm Öl werden mit 50 ccm frisch bereiteter gesättigter und mit Bisulfit (3 : 4) neutralisierter Natriumsulfitlösung und Phenolphthalein in einem 200-ccm-Cassiakolben unter häufigem Umschütteln erwärmt. Von Zeit zu Zeit wird mit 20proz. Essigsäure, Natriumbisulfit oder -bicarbonat nahezu neutralisiert, bis bei weiterem Erwärmen keine Rötung mehr eintritt. Dann werden die Nichtaldehyde mitneutralisierter Sulfitlösung in den Kolbenhals getrieben. Die Methode ist auf 1% genau.

Für kleine Aldehydmengen sind weder Sulfit- noch Bisulfitmethode zu gebrauchen.

Nach FEINBERG S. 275.

Nach KLEBER S. 279.

Nach LAUTENSCHLÄGER: Arch. 256, 87 (1918).

Nach HANUŠ⁷. 0,1—0,2 g Öl in 10 ccm 96proz. Alkohol gelöst, werden durch Schütteln mit 85 ccm Wasser fein verteilt, dann die $1\frac{1}{2}$ fache Menge *Semioxamazid*, in 15 ccm heißem Wasser gelöst, zugefügt, 5 Minuten gut geschüttelt und unter zeitweiligem Schütteln, namentlich in den ersten 3 Stunden, 24 Stunden

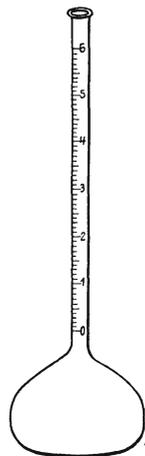


Abb. 11.
Cassiakölbchen.

¹ AKABORI: B. 65, 141 (1932).

² BENNETT, DONAVAN: Analyst 47, 146 (1922) — Soc. Ind. 41, 391 (1922) — Perf. Rec. 13, 196 (1922).

³ Schimmel 1890 II, 12. — ROMEO, D'AMICO: Am. chim. appl. 15, 320 (1925). — Gilde-meister, Hoffmann I, 739 (1928).

⁴ RIPPER: M. 21, 1079 (1900).

⁵ DODGE: 8. Int. Congr. appl. chem. 1912 XVII, 15.

⁶ SADTLER: Am. J. Pharm. 76, 84 (1904) — Soc. Ind. 23, 303 (1904) — Am. soc. 27, 1321 (1905). — BURGESS: Analyst 29, 78 (1904). — FEINBERG: 8. Int. Congr. appl. chem. 1912 I, 187. — Schimmel 1913 I, 121. — Gildemeister, Hoffmann I, 743 (1928). — SCHMALFUSS, WERNER, KRAUL: Z. anal. 87, 161 (1932).

⁷ HANUŠ: Z. Nahr. 6, 817 (1903). — Schimmel 1904, 6. — PHILLIPS: Pharm. J. (4) 39, 129 (1914). — EDER, SCHREITER: Schweiz. Ap.Ztg. 63, 276, 285, 297 (1925).

stehengelassen. Das flockig abgeschiedene Semioxamazon wird mit kaltem Wasser gewaschen und bei 140—150° getrocknet. Ist *a* die gefundene Menge Zimtaldehydsemioxamazon und *s* die angewendete Ölmenge, so ist der

$$\text{Prozentgehalt an Zimtaldehyd} = \frac{a \cdot 60,83}{s}$$

Mikrochemischer Nachweis¹. *Semicarbazid*. Durchsichtige Blättchen mit glatten oder zerklüfteten Rändern.

o-Nitrophenylhydrazin. Feine, gelbrote, spitze Nadeln.

p-Nitrobenzhydrazid. Farblose Dendriten.

Siehe ferner BEHRENS: Org. An. II, 60 (1895).

C ₉ H ₈ O	M. G. 132
C	81,8%
H	6,0%

360. Benzalacetone.



Glänzende, dicke Tafeln. Riecht ähnlich wie Cumarin und Rhabarber². *F.* 42°³ (aus Ligroin), *Kp.* 260—262° (korr.)⁴, *Kp.*₁₃ 133—134°⁵. Reinigung durch Wasserdampfdestillation: FROMM, HAAS: A. 394, 291 (1912).

Nachweis. *Oxim*⁶. *F.* 117° (aus 50proz. Alkohol)⁷. Acetylderivat *F.* 90 bis 91° (aus Äther)⁸.

*Azin*⁹. Gelbe Krystalle, *F.* 160° (aus Alkohol).

*Phenylhydrazon*¹⁰. *F.* 159° (aus verd. Alkohol). Mit Salzsäure intensiv gelbe Lösung.

Semicarbazone. Nadeln oder Blättchen¹¹ (aus Alkohol), *F.* 187—188°¹².

Mit Lauge und Benzaldehyd entsteht Dibenzalacetone^{2, 3}, mit Hypochlor(brom)iten Zimtsäure¹³.

Bestimmung, auch in Gegenwart von Dibenzalacetone¹⁴. 0,1 g in 10 ccm 60proz. Essigsäure werden neutralisiert, mit 50 ccm n-Kalilauge und 50 ccm n-Jodlösung ¹/₂ Stunde stehengelassen, angesäuert und titriert. Siehe auch SCHORYGIN: C. 1932 I, 2948. — KISSLJANSKAJA: C. 1933 I, 2398.

C ₁₀ H ₁₀ O	M. G. 146
C	82,2%
H	6,8%

361. Benzophenone.



Große, rhombische Prismen (aus Alkohol oder Äther)¹⁵, *F.* 48,4°¹⁶, *Kp.*₇₆₀ 305,4°¹⁷, *Kp.*₁₀₀ 224,2, *Kp.*₁₀ 161,1°¹⁸. Sublimierbar.

¹ GRIEBEL, WEISS: Mik. 5, 158 (1927). ² CLAISEN, PONDER: A. 223, 138 (1884).

³ KOHLER: Am. 35, 403 (1906). ⁴ CLAISEN, CLAPARÈDE: B. 14, 2462 (1881).

⁵ KNOEVENAGEL: A. 402, 129 (1913).

⁶ CIUSA, BERNARDI: G. 41 I, 149 (1911). — MARSHALL: Soc. 107, 521 (1915).

⁷ JACOBI: B. 19, 1518 (1886).

⁸ ZELINSKI: B. 20, 923 (1887). ⁹ KNÖPFER: M. 30, 38 (1909).

¹⁰ E. FISCHER: B. 17, 576 (1884). — MARSHALL: Soc. 107, 521 (1915).

¹¹ RUPE, SCHLOCHOFF: B. 36, 4381 (1903).

¹² BORSCHKE, MERKWITZ: B. 37, 3183 (1904). — LANGLOIS: C. r. 168, 1054 (1919).

¹³ DRP. 21162 (1882). ¹⁴ KISSLJANSKAJA: Russ. J. ang. Ch. 4, 407 (1931).

¹⁵ ZINCKE: A. 159, 381 (1871).

¹⁶ STOHMANN, RADATZ, HERZBERG: J. pr. (2) 36, 357 (1887).

¹⁷ WASSMER: B. 37, 2533 (1904). ¹⁸ v. RECHENBERG: Destillation 1923, 269.

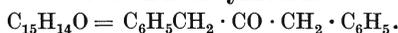
Nachweis. *Oxim*¹. Feine, seidenglänzende Nadeln, *F.* 143,5—144° (aus Ligroin).
*Phenylhydrazon*². Farblose, glänzende Nadeln, *F.* 137° (aus Alkohol).
*Semicarbazon*³. Nadeln, *F.* 167° (aus Alkohol).
*p-Nitrophenylhydrazon*⁴. Schwefelgelbe, verfilzte Nadeln, *F.* 154—155° (aus Essigsäure, Benzol oder Aceton). In alkoholischer Lauge himbeerrot löslich.
*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁵. Orangegelbe Nadelchen, *F.* 229° (aus Alkohol).

Bestimmung nach ARDAGH, WILLIAMS *M.* 460. In wässrig-alkoholischer Lösung $p_H = 3,5$ ⁶.

Mikrochemischer Nachweis⁷. *Semicarbazid*. Linsen und Rechtecke, 40—60 μ , optisch positiv, gerade Auslöschung.

C ₁₃ H ₁₀ O	M. G. 182
C	85,7%
H	5,5%

362. Dibenzylketon.



Krystalle (aus Äther, Petroläther oder verd. Alkohol)⁸, *F.* 35°⁹, *Kp.* 331°¹⁰. Zersetzt sich beim Aufbewahren am Licht¹¹.

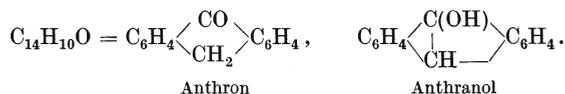
Nachweis. *Oxim*¹². *F.* 123° (aus Alkohol). Gibt mit konz. Schwefelsäure Grünfärbung.

Semicarbazon^{10, 13}. Spieße (aus abs. Alkohol), Blättchen (aus verd. Alkohol), *F.* 145—146°.

*Phenylhydrazon*¹⁴. Blättchen, *F.* 128—129° (aus Alkohol).

C ₁₅ H ₁₄ O	M. G. 210
C	85,7%
H	6,6%

363. Anthron und 364. Anthranol.



*Anthron*¹⁵. Farblose, rhombische Nadeln, *F.* 154—155°¹⁶ (aus Benzol und Benzin oder aus Eisessig). Unlöslich in kaltem, wässrigem Alkali. Durch siedende, verdünnte Lauge wird es als Anthranol gelöst. Die Lösungen (in Alkohol, Benzol) fluorescieren nicht¹⁶.

*Anthranol*¹⁶. Gelbrote Blättchen, *F.* nach Sintern (120°) bei 152° (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz. Löslich in kalter Lauge mit hellgrünlicher Farbe, in der Hitze orangegelb.

¹ JANNY: *B.* **15**, 2782 (1882). — BECKMANN: *B.* **19**, 988 (1886); **20**, 2584 (1887). — BAMBERGER, SELIGMANN: *B.* **36**, 704 (1903).

² E. FISCHER: *B.* **17**, 576 (1884). — PICKEL: *A.* **232**, 228 (1886).

³ BORSCHÉ, MERKWITZ: *B.* **37**, 3180 (1904). — BLAISE, COURTOT: *Bull.* (3) **35**, 599 (1906).

⁴ HYDE: *B.* **32**, 1814 (1899). ⁵ PURGOTTI: *G.* **241**, 570 (1894).

⁶ ARDAGH, KELLAM, RUTHERFORD, WALSTAFF: *Am. soc.* **54**, 721 (1932).

⁷ BEHRENS: *Ch. Ztg.* **26**, 1152 (1902).

⁸ STOBBE, RUSSWURM, SCHULZ: *A.* **308**, 175 (1899).

⁹ SABATIER, MAILHE: *C. r.* **158**, 832 (1914).

¹⁰ WEDEKIND: *A.* **378**, 279 (1911). ¹¹ FORTNEY: *Soc.* **75**, 871 (1899).

¹² GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ: *M.* **22**, 664 (1901). ¹³ WEDEKIND: *B.* **34**, 2076 (1901).

¹⁴ FRANCIS: *Soc.* **75**, 868 (1899). — TRENKLER: *A.* **248**, 112 (1888). — SENDERENS: *Bull.* (4) **7**, 654 (1910).

¹⁵ GILL: *Am.* **18**, 459 (1896).

¹⁶ K. H. MEYER: *A.* **379**, 55 (1911).

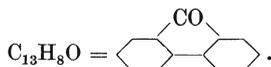
Nachweis. Die verdünnte, alkalische Lösung färbt sich auf Zusatz von *Diazobenzolsulfosäure* intensiv violett¹.

Die Lösung in wenig kalter, rauchender *Salpetersäure* scheidet beim Verdünnen einen orangefarbigem Niederschlag ab, dessen alkoholische Lösung sich mit einem Tropfen Lauge prachtvoll violett färbt².

Bestimmung des Anthranols durch Bromtitration: *M.* 325. Unter Verwendung der Fluorescenz als Indicator: K. H. MEYER, SANDER: *A.* 396, 141 (1913). — K. H. MEYER, LEONHARDT: *A.* 398, 73 (1913).

C ₁₄ H ₁₀ O	M. G. 194
C	86,6%
H	5,1%

365. Fluorenon, Diphenylenketon.



Lange, hellgelbe, rhombisch-bipyramidale³ Nadeln⁴, *F.* 84°⁵ (aus Alkohol), *Kp.*₇₆₀ 341,5° (korr.)⁶. Langsam flüchtig mit Wasserdampf⁷. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellviolett⁸.

Nachweis. *Oxim*⁹. Nadeln, *F.* 195° (aus Chloroform-Petroläther¹⁰). Acetylderivat¹¹ hellgelbe Nadeln, *F.* 79° (aus Alkohol).

*Phenylhydrazon*⁸. Gelbe Nadeln oder lange, gestreifte Prismen, *F.* 151—151,5 (aus Alkohol).

*p-Nitrophenylhydrazon*¹². Orangegelbe Nadelchen, *F.* 269° (aus Alkohol).

C ₁₃ H ₈ O	M. G. 180
C	86,7%
H	4,4%

366. Dibenzalaceton.



Schwach gelbliche, monokline Tafeln oder Blättchen¹³, *F.* 112—112,5°¹⁴ (aus Äther)¹⁵. Die Lösungen fluorescieren blaugrün¹⁶. Lösung in konz. Schwefelsäure rot¹⁷.

Nachweis. *Oxim*¹⁸. Nadelbüschel, *F.* 142—144° (aus Alkohol). Acetylderivat. Nadeln, *F.* 93—94° (aus Alkohol).

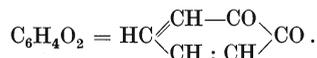
- ¹ GOLDMANN: *B.* 21, 2507 (1888). ² LIEBERMANN, TOPF: *A.* 212, 7 (1882).
³ REUSCH: *A.* 193, 118 (1878). ⁴ SCHMITZ: *A.* 193, 118 (1878).
⁵ STAUDINGER, KON: *A.* 384, 133 (1911). — COHEN: *Rec.* 38, 119 (1919).
⁶ GRAEBE, RATEANU: *A.* 279, 259 (1894).
⁷ FITTIG, OSTERMEYER: *A.* 166, 374 (1873).
⁸ WISLICENUS, WALDMÜLLER: *B.* 41, 3339 (1908).
⁹ SPIEGLER: *M.* 5, 195 (1884).
¹⁰ SCHMIDT, SÖLL: *B.* 40, 4260 (1907).
¹¹ GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER: *M.* 16, 808 (1895). — WISLICENUS, RUSS: *B.* 43, 2722 (1910).
¹² SCHMIDT, WAGNER: *B.* 43, 2722 (1910).
¹³ BODEWIG: *B.* 14, 2461 (1881). — *A.* 223, 142 (1884).
¹⁴ CLAISEN, PONDER: *A.* 223, 142 (1884).
¹⁵ CLAISEN, CLAPARÈDE: *B.* 14, 351 (1881).
¹⁶ SMEDLEY: *Soc.* 97, 1483 (1910).
¹⁷ PEIFFER: *A.* 383, 114 (1911). — REDDELIN: *B.* 45, 2908 (1912).
¹⁸ MINUNNI: *G.* 27 II, 269 (1897); 29 II, 395 (1899).

*Phenylhydrazon*¹. Orangegelbe Nadelbüschel, *F.* 146,5—147,5° (aus Alkohol).
*p-Nitrophenylhydrazon*². Gelbrote Blättchen, *F.* 173° (aus Benzol). Beim Kochen mit Eisessig erfolgt Umlagerung in das *Pyrazolin*. Intensiv grün fluoreszierende, gelbrote Krystalle, *F.* 204—205° (aus Essigester). Konz. Schwefelsäure löst rotviolett.

*Semicarbazon*³. Schöne, aus Nadeln zusammengesetzte Drusen, *F.* 187—190° (aus Eisessig).

C ₁₇ H ₁₄ O	M. G. 234
C	87,2%
H	6,0%

367. o-Chinon, Benzochinon-1,2.



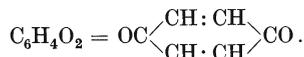
Hellrote, durchsichtige 4- und 8eckige Tafeln oder Prismen (aus trockenem Äther). Hat keinen scharfen *F.* Nicht flüchtig. Sehr zersetzlich. Geruchlos. Färbt die Haut braun⁴.

Nachweis. Macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung sofort Jod frei⁴. Liefert mit Schwefeldioxyd oder Schwefelammonium in der Kälte Brenzcatechin⁵.

Bestimmung. *M.* 628.

C ₆ H ₄ O ₂	M. G. 108
C	66,7%
H	3,7%

368. p-Chinon, Benzochinon-1,4.



Monoklin-prismatische⁶, gelbe Prismen (aus Wasser⁷ oder Petroläther^{8,9}), *F.* 115,7°⁸. Sublimiert in goldgelben Nadeln⁴. Mit Wasserdampf flüchtig¹⁰.

Nachweis. Mit alkoholischer *Hydrocörolignonlösung* gelbrote Färbung, dann unter Wiederentfärbung Ausscheidung stahlblauer, schillernder Nadeln (Cörolignon). 5 mg im Liter noch nachweisbar¹¹.

Jodjodkalium und wenig Lauge kirschrot, mit mehr Lauge olivgrün¹².

Schwefelsaure *Eisenvitriol-* und *Rhodanammoniumlösung* intensiv rot¹².

Tetrahydrochinolin in alkoholischer, schwach essigsaurer Lösung tiefblauviolett, salzsaures *Tetrahydroisochinolin* in wässriger Lösung himbeerrot, beim Erwärmen karmoisinrot¹³.

Farbenreaktionen mit Phenolen, Aminosäuren usw.: RACIBORSKY: *Anz. Ak. Krakau* 1906, 553. — SUIDA: *Z. physiol.* 85, 318 (1913). — COOPER: *Bioch. J.* 7, 191 (1913).

¹ MINUNNI: *G.* 29 II, 398 (1899). — REDDELIN: *J. pr.* (2) 91, 240 (1915). *F.* 113—114°.

² STRAUS: *B.* 51, 1469 (1918). ³ KNÖPFER: *M.* 32, 764 (1911).

⁴ WILSTÄTER, PFANNENSTIEL: *B.* 37, 4745 (1904).

⁵ JACKSON, KOCH: *B.* 31, 1458 (1898) — *Am.* 26, 21 (1901).

⁶ HENNRIGES: *J.* 1882, 367. ⁷ WÖHLER: *A.* 52, 149 (1844).

⁸ HESSE: *A.* 114, 300 (1860). ⁹ HESSE: *A.* 200, 240 (1880).

¹⁰ WOSKRUSENSKI: *A.* 27, 268 (1838).

¹¹ LIEBERMANN: *B.* 10, 1615 (1877).

¹² MÖRNER: *Z. physiol.* 78, 313 (1912).

¹³ BAMBERGER, DIECKMANN: *B.* 26, 140, 1210 (1893).

*Monoxim*¹. Monoklin-prismatische, gelblichweiße Nadeln, *F.* gegen 144° unter Zers. (aus Wasser oder Aceton-Benzol). Die Lösungen in dissoziierenden Mitteln sind grün². Semicarbazon³ feine, bräunlichgelbe Nadeln, *F.* gegen 238°. Bestimmung: CLAUSER: B. 34, 889 (1901). — *M.* 608.

*Dioxim*⁴. Aus siedendem Wasser hellgraue, wasserfreie Körner, aus lauem oder kaltem Wasser lange, hellgelbe Nadeln, die an der Luft farblos und wasserfrei werden. *F.* gegen 240° (u. Zers.).

Monosemicarbazon^{3, 5}. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser bei raschem Abkühlen oder aus kaltem Aceton durch Fällung mit Wasser oder Schwefelkohlenstoff), rote Nadeln (beim langsamen Abkühlen der wässerigen Lösung oder aus heißem Aceton mit heißem Benzol), *F.* 165—166° (u. Zers.).

Bestimmung nach WILLSTÄTTER, DOROGI und nach WIELAND: *M.* 629.

Nach WILLSTÄTTER, CRAMER: *M.* 594.

Nach KNECHT, HIBBERT: *M.* 630.

Siehe auch RZYMKOWSKI: Z. El. 31, 371 (1925).

Mikrochemischer Nachweis⁶. *Chinhydran* axial schwarzbraun, basal gelbbraun.

Brenzcatechin. Stäbchen und Gitter, braun mit Dichroismus (schwarzbraun- blaßgelb).

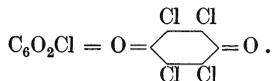
Pyrogallol. (Mit viel Wasser.) Besenförmig verzweigte Stäbchen (30—50 μ) gelbbraun, axial fast farblos, basal braun.

o-Phenylendiaminacetat. Lange Nadeln und schiefwinklige Prismen (bis 2 mm), axial licht rötlichbraun, basal dunkelbraun.

Semicarbazidchlorhydrat. Bräunlichgelbe Büschel und 5 mal so lange, citronengelbe Nadeln (1,5 mm).

C ₆ H ₄ O ₂ M. G. 108	
C	66,7%
H	3,7%

369. Chloranil.



Monoklin-prismatische⁷, goldgelbe Blättchen (aus Toluol oder Eisessig), Prismen (aus Benzol), *F.* (im geschlossenen Röhrchen) 290°⁸. Sublimiert unzersetzt⁹. Zur Reinigung, namentlich unter vermindertem Druck¹⁰.

Nachweis. Farbenreaktionen mit Diphenylamin, Indolen, Pyrrol, Carbazol: CIUSA: G. 41 I, 667 (1911).

Färbt Wolle unter Salzsäureentwicklung dunkelrotbraun¹¹.

Verbindung mit *Phenylhydrazin*¹². Hellbraune Nadeln, *F.* 229—230° (aus verd. Methylalkohol).

Verbindung mit *Hexamethylbenzol*¹³. Violettbraune Nadeln, *F.* 198—202° (aus Eisessig). — Abs. Spektrum in Chloroform: LIFSCHÜTZ: B. 49, 2052 (1916).

¹ TER MEER: B. 8, 623 (1875). — GOLDSCHMIDT: B. 17, 213 (1884). — BAMBERGER: B. 33, 1955 (1900). — JAEGER: Z. Kr. 42, 254 (1907).

² SLUITER: Rec. 25, 10 (1906).

³ THIELE, BARLOW: A. 302, 331 (1898).

⁴ NIETZKI, GUITERMANN: B. 21, 429 (1888). — LOBRY DE BRUYN: Rec. 13, 109 (1894). — KEHRMANN: B. 28, 342 (1895).

⁵ BORSCHKE: A. 234, 175 (1904). — HEILBRON, HENDERSON: Soc. 103, 1407 (1913).

⁶ BEHRENS: Ch. Ztg. 26, 1154 (1902).

⁷ FOCK: A. 210, 155 (1881).

⁸ GRAEBE: A. 263, 19 (1891).

⁹ ERDMANN: A. 48, 314 (1843).

¹⁰ DATTA: Am. soc. 41, 2030 (1919).

¹¹ SCHARWIN: Z. ang. 26, 254 (1913).

¹² KING, McCOMBIE: Soc. 103, 225 (1913).

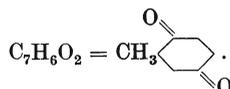
¹³ PFEIFFER: A. 412, 293 (1916).

Mikrochemischer Nachweis^{1, 2}. Gelbe Rauten und Täfelchen. Kräftige Polarisation. Mit Kalilauge oder Ammoniak Spieße und Nadeln. Axial orange, basal violett. Mit Natronlauge polysynthetische Stäbchen, axial bräunlichgelb, basal rotbraun. (Salze der Chloranilsäure.)

Mit Coniin, Piperazin, Äthylendiamin und Trimethylamin grüne Nadeln und Blättchen, dichroitisch von blaugrün zu grünlichgelb und gelb.

C ₆ O ₂ Cl ₄	M. G. 246
C	29,3%
Cl	57,7%

370. Toluchinin.



Goldgelbe Blättchen und Nadeln. Riecht ähnlich wie Benzochinin³. *F.* 69°⁴ (aus Wasser). Sehr flüchtig. Sublimiert in Blättchen⁵. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien intensiv braunrot gefärbt³.

Nachweis. *Oxim*⁶. Nadeln, *F.* 134—135° (u. Zers.) aus Wasser.

*Dioxim*⁷. Gelbe Nadeln, die beim Trocknen farblos werden und bei ca. 220° verpuffen (aus Äther). Diacetylderivat farblose Nadeln, *F.* 128 (aus verd. Alkohol).

*Semicarbazon*⁸. Gelbe Nadeln, *F.* 178—179° (aus Alkohol).

*Disemicarbazon*⁸. Orangerote Krystalle, *F.* 240° (u. Zers.) aus Alkohol.

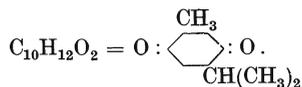
*Chinhydron*³. Feine, fast schwarze Nadeln, mit gelbem Metallschimmer. Im durchfallenden Licht violett. *F.* 52° (aus Äther).

Bestimmung nach WILLSTÄTTER, MAJIMA: *M.* 629.

Mikrochemischer Nachweis⁹. *Semicarbazidchlorhydrat*. Citronengelbe, stachelige Sphäroide (50—90 μ).

C ₇ H ₆ O ₂	M. G. 122
C	68,8%
H	4,9%

371. Thymochinin.



Triklone, gelbe Tafeln¹⁰. Riecht durchdringend, *F.* 45,5°^{11, 12, 13} (aus Petroläther¹¹), *Kp.*₇₆₀ 232°¹⁴. Leicht löslich in kaltem Alkohol oder Äther¹¹, sehr wenig in Wasser¹¹ und rauchender Salpetersäure¹⁵.

¹ EMICH: Mikrochemie 1926, 242. — BEHRENS: Z. anal. **43**, 338 (1904).

² BEHRENS: Ch. Ztg. **26**, 1154 (1902).

³ NIETZKI: B. **10**, 833 (1877).

⁴ CARSTANJEN: J. pr. (2) **23**, 423 (1881).

⁵ NIETZKI: A. **215**, 159 (1882).

⁶ GOLDSCHMIDT, SCHMID: B. **17**, 2063 (1884). — NOELTING, KOHN: B. **17**, 370 (1884).

⁷ NIETZKI, GUITERMANN: B. **21**, 431 (1888).

⁸ HEILBRON, HENDERSON: Soc. **103**, 1417 (1913).

⁹ BEHRENS: Ch. Ztg. **26**, 1154 (1902).

¹⁰ DUPARC, STROESCO: Z. Kr. **27**, 616 (1897).

¹¹ KREMERS, WAKEMAN, HIXON: Org. Synth. Coll. Vol. I, 500 (1932).

¹² HENDERSON, BOYD: Soc. **97**, 1662 (1910).

¹³ KREMERS, WAKEMAN: Pharm. Rev. **26**, 329 (1910).

¹⁴ LIEBERMANN, ILJINSKI: B. **18**, 3196 (1885).

¹⁵ LALLEMAND: A. **101**, 120 (1857).

Nachweis. *Semicarbazon*¹. Glänzende, gelbe Nadeln, *F.* 201—202° (u. Zers.) aus Alkohol. Natriumsalz rote Krystalle.

*Oxim*². Monoklin-prismatische Nadeln, *F.* 160—162° (bei raschem Erhitzen) aus Chloroform. *Oxim-Semicarbazon*³. Gelbe Nadelchen, *F.* 221—222° (aus Alkohol).

*o-Nitrophenylhydrazonoxim*⁴. Flache Nadelchen, dunkelrot mit grünem Oberflächenschimmer, *F.* 218—220° (u. Zers.) aus wässrigem Alkohol.

*Dioxim*⁵. Körnige Krystalle, *F.* 235° (u. Zers.) aus Alkohol.

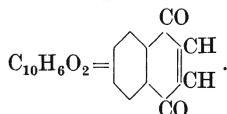
*Verbindung mit Thymohydrochinon*⁶. Schwarzviolette Nadeln, beim Vermischen der (benzolischen) Lösungen und Verdunsten an der Luft. Reiben befördert den Eintritt der Reaktion. Das Chinhydron zerfällt wieder beim Auflösen.

Bestimmung nach WILLSTÄTTER-MAJIMA: *M.* 629.

Mikrochemischer Nachweis⁷. *Semicarbazidchlorhydrat*. Schiefwinklige Täfelchen (50 μ), axial rot, basal farblos, seltener Nadeln (100 μ) mit umgekehrter Farbenfolge.

$C_{10}H_{12}O_2$	M. G. 164
C	73,2%
H	7,3%

372. α -Naphthochinon.



Trikline, grünlichgelbe Nadeln⁸ oder schiefwinklige Prismen⁹ (aus Alkohol oder Petroläther). Riecht wie Benzochinon¹⁰, *F.* 126° (korr.)¹¹. Beginnt schon unter 100° zu sublimieren¹⁰.

Nachweis. *Semicarbazon*¹². Grüngelbe Krystalle, *F.* 247° (u. Zers.) aus Eisessig.

*Guanilhydrazon*¹³. Nitrat feine, gelbe Nadeln, *F.* ca. 253°. Chlorhydrat gelbe Nadeln, *F.* ca. 235° (u. Zers.). Freie Base *F.* ca. 235°.

*Verbindung mit Antimonpentachlorid*¹⁴ (in Schwefelkohlenstoff). Rote Nadeln, die im Exsiccator grün werden.

Bestimmung mit Jodwasserstoff: *M.* 628.

Mit Zinnchlorür: *M.* 629.

Mit Titantrichlorid: *M.* 630.

Mikrochemischer Nachweis⁹. *Chinhydron* mit α -Naphthol flache Stäbchen (300 μ), axial blutrot, basal farblos. Mit *Hydrochinon* große, schiefwinklige und symmetrisch 6seitige Tafeln (500 μ), axial karmoisinrot oder rotviolett, basal graugelb.

¹ HEILBRON, HENDERSON: *Soc.* **103**, 1419 (1913).

² GOLDSCHMIDT, SCHMID: *B.* **17**, 2061 (1884).

³ BORSCHÉ, RECLAIRE: *B.* **40**, 3811 (1907).

⁴ BORSCHÉ: *A.* **357**, 187 (1907).

⁵ KEHRMANN, MESSINGER: *B.* **23**, 3558 (1890).

⁶ LIEBERMANN: *B.* **18**, 3196 (1885).

⁷ BEHRENS: *Ch. Ztg.* **26**, 1154 (1902).

⁸ HIRSCHWALD: *A.* **183**, 243 (1876).

⁹ BEHRENS: *Ch. Ztg.* **26**, 210 (1873).

¹⁰ KEMPF: *J. pr.* (2) **78**, 257 (1908).

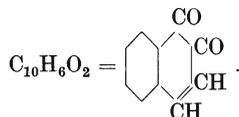
¹¹ GROVES: *Soc.* **26**, 210 (1873).

¹² THIELE, BARLOW: *A.* **302**, 330 (1898).

¹³ THIELE, BARLOW: *A.* **302**, 320 (1898).

¹⁴ K. H. MEYER: *B.* **41**, 2573 (1908).

373. β -Naphthochinon.



Orangefarbene Blättchen (aus Benzol); rote Nadeln (aus Äther). Nicht mit Wasserdampf flüchtig und nicht unzerstört sublimierbar¹, $F. 115\text{—}120^\circ$ (u. Zers.)². Löslich in Schwefelsäure mit grüner Farbe³. Geruchlos.

Nachweis. *Semicarbazon*⁴. Goldgelbe Blättchen, $F. 184^\circ$ (u. Zers.) aus Alkohol. Acetat feine, rote Nadeln, sehr zersetzlich.

*Guanylhydrazon*⁵. Nitrat orangefarbene Nadeln, $F. \text{ca. } 217^\circ$. Chlorhydrat orangefarbene Nadeln, $F. \text{ca. } 278^\circ$ (u. Zers.). Freie Base braune Krystalle, $F. \text{ca. } 202^\circ$. Beginnt bei $175\text{—}200^\circ$ gelb zu sublimieren.

Verbindung mit *Zinntetrachlorid*⁶ (in Schwefelkohlenstoff) grüne Flocken.

Bestimmung mit Jodwasserstoff: $M. 628$.

Mit *Zinnchlorür*: $M. 629$.

Mit *Titantrichlorid*: $M. 630$.

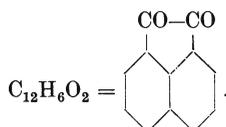
Mikrochemischer Nachweis¹. Spitzige Rauten (aus Nitrobenzol). 100μ . Bräunlichorange, axial orange, basal rotbraun. *Naphthophenazin* mit *o*-Phenylendiamin Nadeln bis 3 mm.

Semicarbazon. Sternchen ($60\text{—}100 \mu$), rotgelb.

Phenylhydrazinchlorhydrat in verd. essigsaurer Lösung. Rote Tröpfchen, dann Stäbchen und Kreuze (50μ). Die Reaktion bleibt in stark verdünnten Lösungen und bei Gegenwart von α -Naphthochinon aus, ist aber sonst charakteristisch.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}$	M. G. 158
C	75,9%
H	3,8%

374. Acenaphthenchinon.



Krystallisiert (aus Eisessig) und sublimiert in gelben Nadeln, $F. 261^\circ$ (korr.)⁷. Gibt eine Bisulfitverbindung⁸.

Nachweis. *Monoxim*⁸. Prismen, $F. 230^\circ$ (aus verd. Alkohol). Mit konz. Schwefelsäure blaue Fluoreszenz. Acetat braune, prismatische Krystalle, $F. 247^\circ$ (aus Alkohol).

Dioxim^{7, 8}. Prismen, $F. 222^\circ$ (u. Zers.) aus Alkohol.

*Semicarbazon*⁸. Prismen, $F. 192\text{—}193^\circ$ (aus Essigsäure oder Benzol).

*Disemicarbazon*⁸. Blättchen oder mikroskopische Prismen, $F. 271^\circ$ (aus Alkohol oder Essigsäure).

Monophenylhydrazon. Orangefarbene Nadelchen, $F. 178^\circ$ (aus Alkohol oder Aceton)⁷.

¹ BEHRENS: Ch. Ztg. **26**, 1153 (1902).

² LIEBERMANN, JACOBSON: A. **211**, 49, 55 (1882).

³ RUSSIG: J. pr. (2) **62**, 56 (1900).

⁴ THIELE, BARLOW: A. **302**, 330 (1898).

⁵ THIELE, BARLOW: A. **302**, 223 (1898).

⁶ K. H. MEYER: B. **41**, 2573 (1908).

⁷ GRAEBE, GFELLER: A. **276**, 6 (1893).

⁸ FRANCESCOPI, PIRAZZOLI: G. **33 I**, 42 (1903).

*Bisphenylhydrazon*¹. Dunkelgelbe Nadelchen, *F.* 219° (aus Eisessig oder Alkohol).

*Benzoylphenylhydrazon*². Orangerote, glänzende Nadeln, *F.* 170° (aus Aceton oder Alkohol).

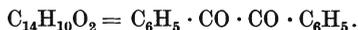
p-*Bromphenylhydrazon*³. *F.* 193°.

Mikrochemischer Nachweis⁴. *Phenylhydrazon* orangefarbige Linsen und Kreuze (10—15 μ).

Phenazin lange, weißlichgelbe Nadeln, mit konz. Schwefelsäure dunkelgelb.

C ₁₂ H ₆ O ₂	M. G. 182
C	79,1%
H	3,3%

375. Benzil.



Trigonal-trapezoedrische Prismen⁵, *F.* 95°⁶ (aus Äther), *Kp.* 346—348° (korr.)⁷, *Kp.*₁₂ 188°⁸.

Nachweis. Beim Kochen mit Natriumalkoholat purpurrot, dann Entfärbung (Benzilsäurebildung). Benzoinhaltiges Benzil gibt die Färbung schon in der Kälte. Verblaßt an der Luft⁹.

*Bisphenylhydrazon*¹⁰. Feine, fast farblose Nadeln, *F.* 225° (aus Chloroform), 234—235° (rasch erhitzt)¹¹. Mit konz. Schwefelsäure dunkelviolett.

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*¹². Orangegelbe Krystalle, *F.* 185° (aus Alkohol oder Essigester)¹³.

*Syn-Dioxim*¹⁴. Glänzende, rhombische Blättchen, *F.* 237° (aus Methylalkohol oder Aceton) u. Zers. Die Pyridinlösung gibt mit alkoholischem Nickelchlorid-acetat in der Wärme einen Niederschlag. Braunrote Nadelchen, *F.* über 300° (u. Zers.) aus Pyridin-Alkohol.

*Disemicarbazon*¹⁵. Blättchen, *F.* 243—244° (u. Zers.) aus viel Alkohol.

*Monosemioxamazon*¹⁶. Lange Prismen, *F.* 181—182° (aus Alkohol).

*Disemioxamazon*¹⁶. Pulver, *F.* 275—278° (u. Zers.). Unlöslich.

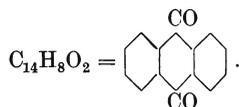
Mikrochemischer Nachweis⁴. Aus Essigsäure rechtwinklige Stäbchen (600 μ) mit positiver Doppelbrechung und gerader Auslöschung.

Bisphenylhydrazon. Stäbchen (12—15 μ). *Semicarbazon* Stäbchen und Sternchen (bis 30 μ).

C ₁₄ H ₁₀ O ₂	M. G. 210
C	80,0%
H	4,8%

- ¹ GRAEBE, GFELLER: A. **276**, 6 (1893). ² AUWERS: A. **378**, 252 (1911).
³ CRUTO: G. **45 II**, 334 (1915). ⁴ BEHRENS: Ch. Ztg. **26**, 1153 (1902).
⁵ MARTIN: Z. Kr. **21**, 139 (1894).
⁶ LIMPRICHT, SCHWANERT: A. **145**, 338 (1868).
⁷ WITTENBERG, V. MEYER: B. **16**, 501 (1883).
⁸ KRAFFT, WEILAND: B. **29**, 1326 (1896).
⁹ LIEBERMANN, HOMEYER: B. **12**, 1975 (1879). — BAMBERGER: B. **18**, 865, 1932 (1885). — SCHOLL: B. **32**, 1809 (1899). — HANTZSCH, GLOVER: B. **40**, 1519 (1907).
¹⁰ PICKEL: A. **232**, 230 (1885). ¹¹ BILTZ: A. **305**, 173 (1899).
¹² ALLEN: Am. soc. **52**, 2958 (1930).
¹³ PURGOTH: G. **24 I**, 571 (1894).
¹⁴ V. MEYER, GOLDSCHMIDT: B. **16**, 1616 (1883). — ATACK: Ch. Ztg. **37**, 773 (1913) — Soc. **103**, 1318 (1913). — AUWERS: B. **50**, 952 (1917).
¹⁵ BILTZ, ARND: B. **35**, 346 (1902) — A. **339**, 256 (1905).
¹⁶ WILSON, PICKERING: Soc. **125**, 1153 (1924).

376. Anthrachinon.



Rhombisch-bipyramidale Krystalle (aus Alkohol oder Benzol)¹, *F.* 286° (korr.)², *Kp.* 377° (korr.)³. Sublimiert in gelben Nadeln⁴. Die Lösungen fluorescieren nicht⁵.

Nachweis. *Oxanthranolreaktion*⁶. Man versetzt eine Spur Anthrachinon mit 2 Tropfen Lauge, fügt Zinkpulver hinzu und etwas Wasser. Beim Kochen Rotfärbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet. Kocht man wieder, so wiederholt sich die Erscheinung.

Mit *Natriumamalgam*⁷ und abs. Alkohol ist die Färbung grün⁸, im übrigen analoges Verhalten⁷.

Mit *Antimonpentachlorid*⁹ in Schwefelkohlenstoff Gelbfärbung, dann zinnroter Niederschlag. Verunreinigung durch Carbazol und Anthracen sind dadurch leicht nachweisbar (S. 219).

Bestimmung siehe S. 219.

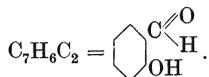
Anwendung der Oxanthranolreaktion zur quantitativen Bestimmung: NELSON, SENSENMANN: *Ind. eng. ch.* **14**, 956 (1922). — Siehe auch LEWIS: *Ind. eng. ch.* **10**, 425 (1918).

Bestimmung im Gemisch mit Benzanthron: SSOKOLOW: *C.* **1928 II**, 925.

Mikrochemischer Nachweis¹⁰. Aus Nitrobenzol stumpfe, rhombische Pyramiden mit eingekerbten Flächen und Kanten (bis 700 μ)¹¹. In Nitrobenzol liegend verschwinden sie in axialer Stellung vor dem Nicol, in basaler treten sie mit stark gezeichneten Umrissen hervor.

$C_{14}H_8O_2$	M. G.	208
C		80,8%
H		3,8%

377. Salicylaldehyd.



Angenehm gewürzig riechendes Öl, *F.* —7°¹², *Kp.*₇₆₀ 197° (korr.)¹³, *Kp.*₁₆₀ 139 bis 139,5°¹⁴, *Kp.*₁₁ 86°¹⁵. Mit Wasserdampf flüchtig¹⁶.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* intensive Violettfärbung¹⁶.

¹ FRIEDLÄNDER: *J.* **1879**, 587.

² KEMPF: *J. pr.* (2) **78**, 257 (1908). — PHILIPPI: *M.* **33**, 373 (1912).

³ BURGSTALLER: *Lotos. Abh.* **3**, 83 (1912).

⁴ ANDERSON: *A.* **122**, 302 (1862).

⁵ GRAEBE, LIEBERMANN: *A. Spl.* **7**, 286 (1870).

⁶ BÖTTGER: *J. pr.* (2) **2**, 133 (1870). — GRAEBE, LIEBERMANN: *A.* **160**, 127 (1871). —

LIEBERMANN: *A.* **212**, 65 (1882). — MANCHOT: *A.* **214**, 179 (1882).

⁷ CLAUS: *B.* **10**, 927 (1877).

⁸ Bildung von Anthrachinhydratronatrium. SCHOLL: *B.* **63**, 2120 (1930).

⁹ HILPERT, WOLF: *B.* **46**, 2215 (1913). — Siehe K. H. MEYER: *B.* **41**, 2573 (1908).

¹⁰ BEHRENS: *Ch. Ztg.* **26**, 1155 (1902).

¹¹ Nach EMICH: *Mikrochemie* 1926, 256 Weberschiffchen, gestreckte Sechsecke, auch Nadeln. Starke Polarisation.

¹² JAEGER: *Z. an.* **101**, 142 (1917).

¹³ PERKIN: *Soc.* **69**, 1200 (1896).

¹⁴ FEINBERG: *Am.* **49**, 91 (1913).

¹⁵ AUWERS: *A.* **408**, 238 (1915).

¹⁶ PIRIA: *A.* **30**, 156 (1839).

Zu 25 Tropfen 1proz. alkoholischer Aldehydlösung und 10 ccm Amylalkohol gibt man 20 ccm konz. Schwefelsäure. Granatrote Färbung¹.

Mit Selenigschwefelsäure² (S. 9) gelbgrün, nach 1 Stunde karmoisin.

Semicarbazon³. Nadelchen, *F.* 229° (u. Zers.) aus Alkohol. Löst sich in Lauge mit intensiv gelber Farbe. Beim Kochen mit Eisessig oder Erhitzen auf 270° entsteht

Salicylaldazin⁴. Hellgelbe Nadeln, *F.* 213° (aus Alkohol). Sublimierbar. Beim Erwärmen mit alkoholischem Phenylhydrazin Umsetzung zum

Phenylhydrazon⁵. Rechteckige Prismen oder Tafeln, grünlich, im Licht grau-gelb (aus Alkohol), Nadeln (aus Petroläther), *F.* 142—143°. Dibenzoylderivat *F.* 170—171° (aus 80proz. Essigsäure und Toluol-Ligroin 5:1).

p-Bromphenylhydrazon⁶. Hellgelbe Blättchen, *F.* 175,5° (aus Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazon⁷. Rotbraune Prismen mit bläulichem Oberflächenreflex, *F.* 227° (aus Alkohol).

2,4-Dinitrophenylhydrazon⁸. Purpurrote Nadeln, *F.* 248° (aus abs. Alkohol).

Phenylbenzylhydrazon⁹. Nadeln, *F.* 117,5° (aus Alkohol). Acetylderivat Nadeln, *F.* 141,5—142° (aus viel kochendem Alkohol).

Dimethonderivat¹⁰. Stäbchen, *F.* 208° (korr.) aus 70proz. Alkohol. Die gesättigte, alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung. Acetylderivat prismatische Krystalle, *F.* 189—191° (aus Alkohol), Benzoylderivat Blättchen, *F.* 152—153° (aus 50proz. Alkohol).

o-Oxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure¹¹: *M.* 456. *F.* 226° (aus Alkohol). Chlorhydrat lange, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol).

Die durch Erhitzen der Säure erhältliche Base krystallisiert aus Alkohol in zollangen, farblosen Nadeln, *F.* 217°.

Dimethylbarbitursäurederivat⁹. Gelbe Nadeln, *F.* 177—178° (u. Zers.) aus Alkohol durch Wasser. Geht beim Umkrystallisieren aus Butylalkohol allmählich in farblose Krystalle, *F.* 236—237°, über.

Bestimmung durch Titration¹² mit Phenolphthalein oder Poirrierblau als einbasische Verbindung. Gegen Helianthin neutral.

Mikrochemischer Nachweis¹³. Semicarbazid. Büschelförmige Krystallkerne mit breiten, glatt abgeschnittenen Prismen.

o-Nitrophenylhydrazin. Kleine, rötlichgelbe Stäbchen oder Spindeln neben Krystallsand.

n-Nitrophenylhydrazin. Meist gebogene, stets spitze Fäden.

m-Nitrobenzhydrazid. Braune Büschel aus Fäden.

p-Nitrobenzhydrazid. Dendriten oder 2seitige Krystallbüschel.

C ₇ H ₆ O ₂	M. G. 122
C	68,6%
H	4,9%

¹ KOMAROWSKI: Ch. Ztg. **27**, 808 (1903). — PAULY, BUTTLER: A. **383**, 264 (1911).

² LEVINE: J. Lab. clin. med. **11**, 809 (1926).

³ BORSCHKE: B. **34**, 4299 (1901).

⁴ CAJAR: B. **31**, 2807 (1898).

⁵ ANSELMINO: B. **36**, 580 (1903). — KNÖPFER: M. **30**, 32 (1909). — LOCKEMANN, LUCIUS: B. **46**, 1013 (1913).

⁶ AUWERS: A. **365**, 329 (1909).

⁷ BILTZ, SIEDEN: A. **324**, 322 (1902).

⁸ CURTIUS, DEDICHEN: J. pr. (2) **50**, 265 (1894). — PURGOTTI: G. **241**, 566 (1894).

⁹ AKABORI: B. **66**, 142 (1933).

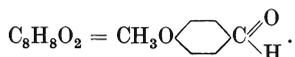
¹⁰ VORLÄNDER: Z. anal. **77**, 264 (1929).

¹¹ DOEBNER: B. **27**, 2029 (1894).

¹² ASTRUC, MURCO: C. r. **131**, 943 (1900). — HANS MEYER: M. **24**, 833 (1903). — Leitfähigkeitstiteration: THIEL, ROEMER: Z. phys. **63**, 741 (1908).

¹³ GRIEBEL, WEISS: Mik. **5**, 158 (1927).

378. Anisaldehyd, Aubepine.



Flüssigkeit vom Geruch der Weißdornblüte¹, *F.* 2,5°², *Kp.* 247°³, *Kp.*₄₂ 172°⁴.

Nachweis. *Semicarbazon*⁵. *F.* 203—204° (aus Alkohol).

*Phenylhydrazon*⁶. Blättchen oder Nadeln, *F.* 120—121° (aus Alkohol).

*Methylphenylhydrazon*⁷. Nadeln, *F.* 113,5—114° (aus Ligroin).

*Phenylbenzylhydrazon*⁸. Schwach gelbe Nadeln, *F.* 135—136° (aus Alkohol).

p-Nitrophenylhydrazon^{9,10}. *F.* 160°.

*p-Bromphenylhydrazon*¹¹. Bräunliche Blättchen, *F.* 150° (aus Alkohol).

*Dimethon*¹². Prismatische Tafeln, *F.* 144—145° (korr.) aus Alkohol. Mit Eisenchlorid intensiv dunkelbraune Färbung. Anhydrid Prismen, *F.* 243° (korr.) aus Alkohol.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*¹³. Rote Blättchen, *F.* 250° (aus Xylol).

Phenylurethan. Nadeln¹⁴, *F.* 133° (aus Benzol).

*α-Naphthylhydrazon*¹⁵. Gelbliche Nadelchen, *F.* 176° (aus Alkohol).

β-Naphthylhydrazon^{15,16}. Schwach gelbliche Krystalle, *F.* 187° (aus Alkohol).

*Anisoldimethylbarbitursäure*¹⁷. Hellgelbe Blätter, *F.* 148,5—149° (aus Alkohol).

*5-Methylsemioxamazon*¹⁸. *F.* 247° (aus Alkohol).

Oxydation zu Anissäure (S. 246). Beim Stehen an der Luft¹⁹, besser durch Permanganat⁵ oder Persulfat auf dem Wasserbade¹⁹.

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495.

Als *p-Bromphenylhydrazon*¹⁰. Der Niederschlag wird bei 105° getrocknet. Das Gewicht des Hydrazons mit 0,446 multipliziert ergibt die Aldehydmenge.

Nach PALFRAY, SABETAY, SONTAG S. 276.

Mit *Bisulfit*²⁰. 10 ccm Öl werden im Cassiakolben mit 40—50 ccm 30proz. Natriumbisulfit geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit Wasser unter Erwärmen gelöst. Die Nichtaldehyde mit Wasser in den Kolbenhals getrieben und abgelesen, sobald Zimmertemperatur erreicht ist.

Die RIPPERsche Methode²¹ gibt hier um 10% zu niedrige Resultate²².

Mikrochemischer Nachweis²³. *Semicarbazid*. Zerklüftete oder scharfkantige, plattenförmige Krystalle.

o-Nitrophenylhydrazin. Rotbraune, oft gewundene Krystalle.

p-Nitrophenylhydrazin. Bräunlichgelbe, reich verzweigte Komplexe.

¹ Gildemeister, Hoffmann I, 528 (1928).

² JAEGER: *Z. an.* **101**, 142 (1917).

³ AUWERS: *A.* **408**, 240 (1915).

⁴ WENZEL: *M.* **35**, 969 (1914).

⁵ WALBAUM: *J. pr.* (2) **68**, 247 (1903).

⁶ RUDOLPH: *A.* **248**, 103 (1888). — PADOA: *Atti Linc.* (5) **18 I**, 698 (1909).

⁷ BAMBERGER, PEMSEL: *B.* **36**, 363 (1903). — OTT: *M.* **26**, 341 (1905).

⁸ MINUNNI: *G.* **27 II**, 237 (1897).

⁹ CIUSA, VECCHIOTTI: *G.* **42 I**, 532 (1912).

¹⁰ FEINBERG: *Am.* **49**, 104 (1913).

¹¹ OTT: *M.* **26**, 341 (1905). — Gildemeister, Hoffmann I, 532 (1928). *1, 4, 5-Xylylhydrazon* gelbliche Blättchen, *F.* 117°. *Piperylhydrazon* *F.* 54°.

¹² VORLÄNDER: *Z. anal.* **77**, 264 (1929).

¹³ BRADY: *Soc.* **1931**, 756.

¹⁴ BRADY, DUNN: *Soc.* **109**, 675 (1916).

¹⁵ PADOA, GRAZIANI: *Atti Linc.* (5) **18 II**, 270 (1909).

¹⁶ ROTHENFUSSER: *Arch.* **245**, 373 (1907).

¹⁷ AKABORI: *B.* **66**, 141 (1933).

¹⁸ TIERIE: *Rec.* **52**, 357 (1933).

¹⁹ ELBS, LERCH: *J. pr.* (2) **93**, 1 (1916).

²⁰ Gildemeister, Hoffmann I, 740 (1928).

²¹ RIPPER: *M.* **21**, 1079 (1900).

²² FEINBERG: *Am.* **49**, 93 (1913).

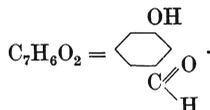
²³ GRIEBEL, WEISS: *Mik.* **5**, 158 (1927).

m-Nitrobenzhydrazid. Stark gewundene, farblose, bandartige Fäden, meist sternförmig vereinigt.

p-Nitrobenzhydrazid. Farblose, große, meist glatte Balken.

$C_8H_8O_2$	M. G. 136
C	70,6%
H	5,9%

379. *m*-Oxybenzaldehyd.



Nadeln, *F.* 108° (korr.)¹ aus Wasser, *Kp.* 240°², *Kp.*₁₇ 168°³. Nicht flüchtig mit Wasserdampf³.

Nachweis. Die wässrige Lösung wird durch *Eisenchlorid* schwach violett gefärbt. Mit *Bleiacetat* Fällung⁴.

Oxim^{5, 6}. Lange Nadeln, *F.* 90° (aus Benzol oder abs. Äther). Acetat glänzende Schüppchen, *F.* 122°⁷.

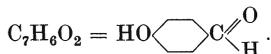
*Phenylurethan*⁸. Feine Nadeln, *F.* 158—160° (aus Benzol).

*Phenylhydrazon*⁶. Farblose Krystalle, *F.* 147° (korr.) aus Benzol.

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁹. Mikroskopisch kleine, scharlachrote Prismen, *F.* 259° (aus Xylol).

m-Oxybenzaldimethylbarbitursäure¹⁰. Gelbe Krystalle, *F.* 233—234° (aus Butylalkohol).

380. *p*-Oxybenzaldehyd.



Nadeln, *F.* 115—116°¹¹ (aus Wasser). Sublimiert unzersetzt¹². Nicht flüchtig mit Wasserdampf¹¹.

Nachweis. *Oxim*⁵. Aus Wasser mit 1 H₂O *F.* 72°, aus Chloroform wasserfrei *F.* 112°. Acetylderivat glänzende Schuppen, *F.* 81° (aus Aceton).

*Phenylurethan*⁸. Kurze Nadeln, *F.* 136° (aus Benzol).

*Diphenylurethan*⁸. Nadeln, *F.* 100° (aus Alkohol). Färbt sich auch im Dunkeln langsam blau.

*Phenylhydrazon*¹³. Farblose Nadeln, *F.* 177—178° (aus Alkohol). Acetylderivat Nadeln, *F.* 180° (aus Alkohol).

*2-Nitrophenylhydrazon*¹⁴. *F.* 235° (aus Alkohol).

*Dimethon*¹⁵. Farblose Blättchen und Tafeln, *F.* 108—190° (korr.) unter Gelbfärbung (aus 50proz. Alkohol). Anhydrid prismatische Krystalle, *F.* 246° (aus Alkohol). Acetylverbindung feine, lange Stäbchen, *F.* 205—206° (aus 50proz. Alkohol). Benzoylverbindung feine Nadeln, *F.* 204° (aus Alkohol).

p-Oxybenzaldimethylbarbitursäure¹⁰. Kleine, gelbe Nadeln, *F.* 297—298° (aus Eisessig).

¹ JOWETT: Soc. **77**, 707 (1900).

² SANDMANN: B. **14**, 969 (1881).

³ CURTIUS: J. pr. (2) **85**, 398 (1912).

⁴ TIEMANN, LUDWIG: B. **15**, 2046 (1882).

⁵ BRADY, DUNN: Soc. **105**, 822 (1914).

⁶ JOWETT: Soc. **77**, 710 (1900). *F.* 138° (korr.).

⁷ DOLLFUSS: B. **25**, 1924 (1891).

⁸ BRADY, DUNN: Soc. **109**, 676 (1916).

⁹ BRADY: Soc. **1931**, 756.

¹⁰ AKABORI: B. **66**, 141 (1933).

¹¹ REIMER, TIEMANN: B. **9**, 824 (1876).

¹² BÜCKING: B. **9**, 528 (1876).

¹³ RUDOLPH: A. **248**, 102 (1888).

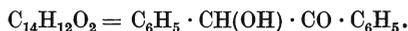
¹⁴ VAN EKENSTEIN, BLANKSMA: Rec. **24**, 37 (1905).

¹⁵ VORLÄNDER: Z. anal. **77**, 263 (19129).

Bestimmung als p-Brom- oder p-Nitrophenylhydrazon: FEINBERG: Am. **49**, 103, 106 (1913).

$C_7H_6O_2$	M. G. 122
C	68,6%
H	4,9%

381. Benzoin.



Monokline, 6seitige Säulen¹, *F.* 132,5—133,5° (aus Alkohol)², *Kp.*₇₆₈ 343 bis 344°³, *Kp.*₁₂ ca. 194°⁴.

Nachweis. Die alkoholische Lösung gibt mit wässriger Kalilauge schon in der Kälte Violettfärbung, die beim Kochen tief purpurrot wird⁵.

Methyläther. Nadeln, *F.* 49—50° (aus Ligroin)⁶.

Äthyläther. Nadeln, *F.* 62° (aus Ligroin)⁷.

Acetat. Prismen oder Tafeln, *F.* 83° (aus Äther oder Alkohol)⁸.

Phenylurethan. Blättchen, *F.* 163° (aus Benzol)⁸.

*Di-p-Nitrophenylurethan*⁹. Blaßgelbe Nadeln, *F.* 185° (aus Alkohol).

Oxim. Prismen, *F.* 151—152° (aus Benzol). *Acetat* *F.* 112°¹⁰.

α-Phenylhydrazon. *F.* 158—159° (aus Benzol durch Ligroin)¹¹.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon. Orange gelbe Krystalle, *F.* 234° (aus Alkohol)¹².

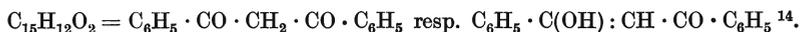
*α-Naphthylurethan*¹³. *F.* 140° (aus Ligroin).

Bestimmung neben Benzaldehyd mit FEHLINGS Lösung: STERN: Z. phys. **50**, 515 (1905). — Siehe auch MILIUS, SCHOORL: Rec. **36**, 360 (1916).

Nach ZEREWITINOFF: B. **40**, 2029 (1907). — *M.* 371.

$C_{14}H_{12}O_2$	M. G. 212
C	79,3%
H	5,6%

382. Dibenzoylmethan.



Rhombische Tafeln¹⁵, selten flache Prismen, *F.* 81°^{12, 16} (aus Alkohol, Methylalkohol, Äther oder Ligroin)¹⁷.

Nachweis. *Kupfersatz*¹⁶. Grüne Nadeln, *F.* 325° (u. Zers.) aus Benzol.

¹ KEITH: Z. Kr. **19**, 296 (1891).

² MCKENZIE, WANN: Soc. **93**, 311 (1908).

³ DELACRE: Ac. Roy. Belg. (3) **26**, 270 (1894).

⁴ KRAFFT, WEILAND: B. **29**, 1326 (1896).

⁵ HANTZSCH, GLOVER: B. **40**, 1520 (1907).

⁶ E. FISCHER: B. **26**, 2413 (1893). — IRVINE, WEIR: Soc. **91**, 1391 (1907). — IRVINE, MC NICOLL: Soc. **93**, 951 (1908). — STAUDINGER, KON: A. **384**, 113 (1911).

⁷ ZININ: A. **104**, 120 (1857). — PÄPKE: B. **21**, 1336 (1888). — MEISENHEIMER: B. **38**, 877 (1905).

⁸ GUMPERT: J. pr. (2) **32**, 280 (1885). ⁹ VAN HOOGBSTRATEN: Rec. **51**, 426 (1932).

¹⁰ V. MEYER, WITTENBERG: B. **16**, 504 (1883). — GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA: B. **20**, 492 (1887). — WERNER, DETSCHOFF: B. **38**, 72 (1905).

¹¹ PICKEL: A. **232**, 229 (1886). — SMITH, REMSEN: Am. **16**, 108 (1894); **22**, 198 (1899). — FREER: Am. **22**, 396 (1899).

¹² ALLEN: Am. soc. **52**, 2958 (1930).

¹³ BICKEL, FRENCH: Am. soc. **48**, 749 (1926).

¹⁴ Die feste Verbindung besteht fast ausschließlich aus der Enolform. K. H. MEYER: A. **380**, 242 (1911) — B. **45**, 2846 (1912). — SCHEIBLER, HEROLD: A. **405**, 323, 333 (1914).

¹⁵ HAUSHOFER: Soc. **47**, 251 (1885).

¹⁶ WISLICENUS: A. **308**, 228 (1899). — POND, YORK, MOORE: Am. soc. **23**, 795 (1901) — ANDRÉ: A. ch. (8) **29**, 582 (1913).

¹⁷ ANDRÉ: C. r. **152**, 1489 (1911).

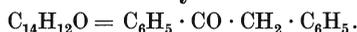
*Monoxim*¹. Prismen, *F.* 165° (aus Äther).

*Semicarbazon*¹. Täfelchen, *F.* 205° bei raschem Erhitzen (aus Äther).

*Spaltung*². Schon beim längeren Stehen, rasch beim Kochen mit 50proz. Lauge tritt Spaltung in Acetophenon und Benzoesäure ein.

C ₁₅ H ₁₂ O ₂	M. G. 224
C	80,3%
H	5,3%

383. Desoxybenzoin.



Tafeln, *F.* 60° (aus Alkohol)³, *Kp.* 320—322° (korr.)³, *Kp.*₁₂ 177,4—177,6°⁴.

Nachweis. *Desaurinreaktion*⁵. Man kocht mit 4 Mol feingepulvertem Kaliumhydroxyd und der 15—20fachen Menge Schwefelkohlenstoff 2¹/₂ Stunden am Rückflußkühler, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab, wäscht den Rückstand gut mit Alkohol, dann Äther und kristallisiert aus Chloroform oder Xylol um. Kleine, goldgelbe Nadeln, in konz. Schwefelsäure mit tiefblauvioletter Farbe löslich. *F.* 285—286°.

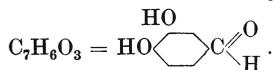
*Oxim*³. Nadeln, *F.* 98° (aus Alkohol).

*Phenylhydrazon*⁶. Feine Nadeln oder gelbliche Blättchen, *F.* 116° (aus Alkohol).

*Semicarbazon*⁷. *F.* 148°.

C ₁₄ H ₁₂ O	M. G. 196
C	85,7%
H	6,1%

384. Protocatechualdehyd.



Flache Krystalle, *F.* 153—154°⁸ (aus Wasser).

Nachweis. Man versetzt 5 ccm der 5proz. alkoholischen Lösung mit 2 ccm 2proz. alkoholischer Isopropylalkohollösung und — ohne Kühlung — mit 10 ccm konz. Schwefelsäure. Grün, auf Wasserzusatz blau. Nimmt man an Stelle von Isopropylalkohol Aceton, so entsteht Rotfärbung, die beim Verdünnen über purpurn in grün übergeht⁹.

Mit *Eisenchlorid*¹⁰ färbt sich die wässrige Lösung grün, auf Sodazusatz violett, dann rot.

Gibt mit *Ammoniummolybdat* die Reaktion der o-Dioxybenzolderivate: rotbraune, beständige Färbung. Grenzkonzentration 1 : 75000¹¹.

*Oxim*¹². Gelbliche Nadeln, *F.* 157° (aus Xylol).

*Phenylhydrazon*¹³. Mikroskopisch kleine, 6seitige Zwillingstafeln von der Form des Naphthalinschemas oder breite, an den Enden meist zugespitzte und in der Mitte eingeschnürte, farblose Nadeln, *F.* 175—176° (aus Wasser).

¹ WISLICENUS, WELLS: A. **308**, 250 (1899).

² CLAISEN: A. **291**, 53 (1896). — WISLICENUS, LÖWENHEIM, SCHMIDT: A. **308**, 246 (1899).

³ V. MEYER, ÖLKERS: B. **21**, 1298 (1888). — GÜNTHER: A. **252**, 69 (1889).

⁴ ANSCHÜTZ, BERNO: B. **20**, 1392 (1887).

⁵ V. MEYER: B. **21**, 354 (1888). — V. MEYER, WEGE: B. **24**, 3540 (1891). — WACHTER: B. **25**, 1728 (1892).

⁶ E. FISCHER: A. **236**, 135 (1886). — NEY: B. **21**, 2447 (1888). — SMITH, RANSOM: Am. **16**, 111 (1894).

⁷ MÜLLER: Diss. Leipzig 1903, 48. — TIFFENEAU: A. ch. (8) **10**, 360 (1907).

⁸ WEGSCHEIDER: M. **14**, 383 (1891). ⁹ ROSENTHALER: Pharm. Ztg. **76**, 775 (1931).

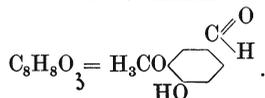
¹⁰ FITTIG, REMSEN: A. **159**, 149 (1871). ¹¹ QUASTEL: Analyst **56**, 311 (1931).

¹² HOESCH, ZARZECKI: B. **50**, 465 (1917). ¹³ WEGSCHEIDER: M. **17**, 245 (1896).

Bestimmung durch *Titration* mit Phenolphthalein als einbasische Säure: HANS MEYER: M. **24**, 835 (1903). — THIEL, RÖMER: Z. phys. **53**, 742 (1908). — PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN: A. **383**, 311 (1911). In 20proz. Alkohol.

C ₇ H ₆ O ₃	M. G. 138
C	60,9%
H	4,3%

385. Vanillin.



Monoklin-prismatische¹ Nadeln, *F.* 81—82° (aus Wasser oder Ligroin)² Träger des Geschmacks und Geruchs der Vanille³. Sublimierbar von 115° an⁴, *Kp.* 285° (im Kohlendioxidstrom)⁵, *Kp.*₁₅ 170°⁶.

Nachweis. Über die mangelnde Verlässlichkeit der *Farbreaktionen* des Vanillins: Gildemeister, Hoffmann I, 537 (1928).

*5-Methylsemioxamazon*⁷. *F.* 270° (u. Zers.) aus Alkohol.

*Dimethon*⁸. Kleine, prismatische Tafeln, *F.* 196—198° (korr.) aus Alkohol. Anhydrid Stäbchen, *F.* 227—228° (korr.) aus Alkohol.

*Semicarbazon*⁹. *F.* 232° (aus Eisessig durch Wasser).

*Thiosemicarbazon*¹⁰. Nadeln, *F.* 196—197° (aus Methylalkohol).

*p-Nitrobenzyläther*¹¹. *F.* 124,5° (aus Alkohol durch Wasser).

*Phenylurethan*¹². *F.* 116—117° (aus Alkohol).

p-Bromphenylhydrazon^{13, 14}. *F.* 145,5° (aus Xylol).

β-Naphthylhydrazon^{13, 14}. Schwach rosenrote, perlmutterglänzende Schuppen, *F.* 179° (aus Xylol).

p-Nitrophenylhydrazon^{9, 13}. Rote Blättchen, *F.* 223° (aus Eisessig).

*m-Nitrobenzhydrazid*¹⁵. *F.* 152°.

*Vanillylidendimethylbarbitursäure*¹⁶. Gelbe Blätter, *F.* 222,5—223° (aus Nitrobenzol).

Bestimmung nach ZEISEL: M. 495. — Siehe dazu PHILLIPS: Analyst **48**, 367 (1923).

Durch *Titration*¹⁷ mit Phenolphthalein. Auf 2% genau.

¹ SHADWELL: J. **1881**, 602.

² KEMPF: J. pr. (2) **78**, 259 (1908). — Gildemeister, Hoffmann I, 536 (1928).

³ TIEMANN: B. **7**, 614 (1874).

⁴ NOELTING: A. ch. (8) **19**, 481 (1910).

⁵ TIEMANN, KOPPE: B. **14**, 2024 (1881).

⁶ DRP. 63007 (1892).

⁷ TIERIE: Rec. **52**, 364 (1933).

⁸ BERNARDI, TARTARINI: Ann. Chim. appl. **16**, 132 (1926). — VORLÄNDER: Z. anal. **77**, 241 (1929).

⁹ OTT: M. **26**, 344 (1905). — PHILLIPS: Analyst **48**, 367 (1923).

¹⁰ FREUND, SCHANDER: B. **35**, 2604 (1902).

¹¹ REID: Am. soc. **39**, 307 (1917).

¹² BRADY, DUNN: Soc. **105**, 2416 (1914).

¹³ BILTZ, SIEDEN: A. **324**, 319 (1902). — GRAZIANI: G. **43 II**, 539 (1913).

¹⁴ HANUŠ: Z. Nahr. **3**, 531 (1900); **6**, 817 (1903).

¹⁵ HANUŠ: Z. Nahr. **10**, 585 (1906).

¹⁶ AKABORI: B. **66**, 141 (1933).

¹⁷ WELMANS: Pharm. Ztg. **1898**, 634. — HANS MEYER: M. **34**, 837 (1903). — THIEL, RÖMER: Z. phys. **63**, 742 (1908). — Schimmel **1915**, 55; **1923**, 11. — RADCLIFFE, SHARPLES: Perf. Rec. **15**, 396, 437 (1924). — ZANOTTI: Boll. ch. farm. **66**, 33 (1927). — PFUND, JUNGE: B. **62**, 515 (1929).

Als *p*-Nitrophenylhydrazon¹. Faktor 0,5353².

Bestimmungen mit Semioxamazid³, Semicarbazid⁴, Thiobarbitursäure⁵, β -Naphthylhydrazin⁶ oder *p*-Bromphenylhydrazin⁶ sind weniger genau.

Mit *Metanilsäure*⁷. Der Niederschlag enthält 49,51% Vanillin. Etwa 0,81% der Verbindung bleiben in Lösung (in 62 ccm Flüssigkeit).

Nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2029 (1907). — M. 371.

Mikrochemischer Nachweis⁸. Farblose, monokline Prismen mit gerader Auslöschung. Sublimiert in Tropfen, die leicht in schwach acetonhaltigem Wasser löslich sind und beim Eindunsten schöne Büschel dünner Blättchen liefern. Subtraktionsfarben in Längsrichtung. Grenze der Empfindlichkeit 1 mg. Manchmal Nadeln mit einem spitzen Winkel von 63°.

Salpetersäure^{9, 10}. Starke Säure liefert Drusen, 0,1 mm lang mit schiefer Auslöschung (unter 40°). Kaliumverbindung schwer löslich, lebhaft dichroitisch, gelb bis rot, Auslöschung unter 25°. Grenze der Empfindlichkeit 0,5 mg.

Wasserstoffsperoxyd^{10, 11}. Man löst in einer Spur Alkohol, gibt ein Tröpfchen 3proz. Wasserstoffsperoxyd und einen kleinen Tropfen 25proz. Salzsäure zu und läßt eintrocknen. Haarfeine, intensiv schwarzviolette bis schwarzblaue, verzweigte Nadeln, *F.* etwa 200°. Die Reaktion gelingt auch mit Perborat und Magnesiumperoxyd.

Ferrichlorid^{9, 11, 12}. Bläuliche Färbung, dann Abscheidung farbloser Nadeln und Sterne von Dehydrovanillin, *F.* 302—305°. Bleibt leicht in übersättigter Lösung.

Mit konz. alkoholischer *Kali*- oder *Natronlauge* Büschel feiner Nadeln.

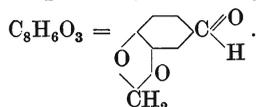
m-Phenylendiamin-Salzsäure gelbe, *p*-Phenylendiamin-Salzsäure orangefarbene Nadelbüschel.

Vanadinsäure in Phosphorsäure 1 : 4 mit festem Vanillin zierliche, rotbraune Nadelchen, Sterne und Büschel¹³.

Mikrobestimmung nach ZEISEL. WOMACK: Z. Nahr. 42, 290 (1921).

C ₈ H ₆ O ₃ M. G. 120	
C	80,0%
H	6,7%

386. Piperonal, Heliotropin.



Lange, glänzende, heliotropartig riechende Krystalle, *F.* 35—36° (aus Wasser)^{14, 15}, *Kp.* 263°¹⁵. Gibt eine Bisulfitverbindung¹⁵.

¹ FEINBERG: 8. Int. Kongr. f. ang. Ch. 1912 I, 187. — Gildemeister, Hoffmann I, 747 (1928).

² Das Natriumsalz des *Piperonalnitrophenylhydrazons* wird durch wässrige Lauge hydrolysiert, die Vanillinverbindung nicht. Anwendung zur Trennung: HANUŠ: Z. Nahr. 3, 657 (1900). — RADCLIFFE, SHARPLES: Perf. Rec. 16, 20 (1925).

³ Roure-Bertrand Fils (I) 10, 68 (1904). — Schimmel 1916, 100. — RADCLIFFE, SHARPLES: Perf. Rec. 16, 197 (1925).

⁴ OTT: M. 26, 344 (1905). — PHILLIPS: Analyst 48, 367 (1923).

⁵ DOX, PLAISANCE: Am. J. Pharm. 88, 481 (1916).

⁶ HANUŠ: Z. Nahr. 3, 531 (1900); 6 817 (1903).

⁷ SELIGSON, BOLYNEWA: C. 1932 II, 257.

⁸ EMICH: Mikrochemie 1926, 242.

⁹ BEHRENS: Ch. Ztg. 26, 1127 (1902).

¹⁰ WAGENAAR: Mik. 11, 135 (1932).

¹¹ GRIEBEL: Mik. 9, 315 (1931).

¹² HERISSEY, DELAUNER: J. pharm. chim. (7) 28, 257 (1923).

¹³ TUNMANN, ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie 1931, 334.

¹⁴ WEGSCHEIDER: M. 14, 388 (1893).

¹⁵ Gildemeister, Hoffmann I, 539 (1928).

Nachweis. Mit *Selenigschwefelsäure*¹ orange, dann grün. Letzteres nach einer Stunde stärker.

*Dimethon*². Oktaederförmige, aber nicht reguläre Krystalle, *F.* 177—178° (aus Alkohol). In alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid tiefviolett. Anhydrid lange Stäbchen, *F.* 219—220° (korr.) aus Alkohol.

*Diacetat*³. *F.* 80° (labile Form 51°).

*Semicarbazon*⁴. Blättchen, *F.* 230—233° (aus Eisessig durch Wasser).

*Monobrompiperonal*⁵. Lange Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol), *F.* 129°.

*6-Nitropiperonal*⁶. Lange Nadeln, *F.* 95,5° (aus Wasser).

*Anilid*⁷. Nadeln, *F.* 65° (aus Ligroin).

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁸. Rote Oktaeder, *F.* 265° (u. Zers.) aus Xylol.

*Thiosemicarbazon*⁹. *F.* 185° (aus 50proz. Alkohol), färbt sich an feuchter Luft rosa⁹.

*p-Bromphenylhydrazon*⁹. *F.* 155°.

*Piperylhydrazon*⁹. *F.* 65—67°.

*Piperonylidendimethylbarbitursäure*¹⁰. Gelbe Nadeln, *F.* 201,5—202° (aus Butylalkohol).

*5-Methylsemioxamazon*¹¹. *F.* 280° (aus viel Wasser).

Bestimmung als *Phenylhydrazon*¹². Die Methode ist auf +0,4 bis -0,7% genau.

Mit *Semioxamazid* erhält man 96,7—97,3%, nach der Methode von E. v. MEYER (*M.* 460) 94—96%.

Bestimmung als *Diacetat*: RADCLIFFE, SHARPLES: *Perf. Rec.* **16**, 20 (1925).

Mikrochemischer Nachweis¹³. Aus Aceton mit Wasser vorwiegend quadratische oder fast quadratische, blockförmige Krystalle. Schöne Interferenzfarben. Subtraktionsfarben in Längsrichtung. Empfindlichkeitsgrenze 0,5 mg.

Salpetersäure 1,5 löst unter Gelbfärbung. Lange Nadeln mit Additionsfarben in Längsrichtung. Empfindlichkeitsgrenze 1 mg.

Bromwasser. Suspendiert man die Verbindung in Bromwasser, so entstehen bald haarförmige Krystalle des Perbromids, meist in Bündeln, sehr dünn, rechts auslöschend. Subtraktionsfarben in Längsrichtung. Empfindlichkeitsgrenze 0,1 mg.

Jodjodkalium. Aus Aceton beim Verdunsten krystallisiert das Perjodid in wolligen Krystallbüscheln aus Haaren, dichroitisch, schwarz, gerade auslöschend. Hellere Formen zeigen Additionsfarben in Längsrichtung. Empfindlichkeitsgrenze 0,1 mg.

*Semicarbazid*¹⁴. Tafelförmige Krystalle.

*o-Nitrophenylhydrazon*¹⁴. Sehr kleine, rotbraune, meist gewundene Stäbchen.

*m-Nitrophenylhydrazon*¹⁴. Stark verzweigte Krystalle.

*p-Nitrophenylhydrazon*¹⁴. Stark verzweigte oder gebogene, rötlichgelbe Krystalle.

*m-Nitrobenzhydrazid*¹⁴. Kleine, haarförmige, zu Sternen oder Büscheln vereinigte Krystalle.

¹ LEVINE: *J. Lab. clin. med.* **11**, 809 (1924).

² BERNARDI, TANTARINI: *Ann. Chim. appl.* **16**, 132 (1926). — VORLÄNDER: *Z. anal.* **77**, 266 (1929).

³ BLANKSMA: *Ch. Week.* **7**, 713 (1910).

⁴ OTT: *M.* **26**, 345 (1905).

⁵ OELKER: *B.* **24**, 2593 (1891).

⁶ FITTIG, REMSEN: *A.* **159**, 134 (1871).

⁷ LORENZ: *B.* **14**, 793 (1881).

⁸ BRADY: *Soc.* **1931**, 756.

⁹ Gildemeister, Hoffmann I, 539 (1928).

¹⁰ AKABORI: *B.* **66**, 141 (1933).

¹¹ TIERIE: *Rec.* **52**, 364 (1933).

¹² RADCLIFFE, SHARPLES: *Perf. Rec.* **16**, 20, 156, 197 (1925).

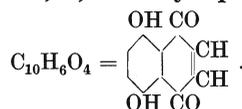
¹³ WAGENAAR: *Mik.* **11**, 138 (1932).

¹⁴ GRIEBEL, WEISS: *Mik.* **5**, 158 (1927).

p-Nitrobenzhydrazid¹. Schwach gelbliche, sehr spitz auslaufende Nadeln.

C ₈ H ₆ O ₃	M. G. 150
C	64,0%
H	4,0%

387. Naphthazarin, 5, 8-Dioxynaphthochinon(-1, 4).



Braune Nadeln mit grünem Flächenglanz (aus Alkohol)². Sublimiert in bräunlichroten Nadeln mit grünlichem Goldglanz³. Kann durch Sublimation gereinigt werden^{4, 5}. Wenig löslich in Äther und kochendem Wasser², leichter in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol³.

Nachweis. Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe². Barium-, Calcium- und Bleilack sind blau, der Eisenlack blaugrau, der Aluminiumlack karmoisinrot².

Acetat^{3, 6}. Goldgelbe, glänzende Nadeln, *F.* 191° (aus Eisessig).

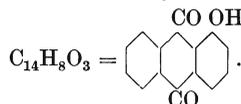
*Absorptionsspektrum*⁷. Mit Alkali tiefblaue Lösung, deren Spektrum dem der alkalischen Alizarinlösung gleicht.

Das Spektrum in konz. Schwefelsäure gleicht dem des Chinizarins, die Hauptstreifen (bei 550 und 510 $\mu\mu$) fallen nahezu zusammen, nur ist die Bande des Naphthazarins verwaschener⁵.

*Verbindung mit Pyroboracetat*⁵. Man erwärmt 0,5 g durch Sublimation gereinigtes und fein zerriebenes Naphthazarin und die gleiche Gewichtsmenge Pyroboracetat mit 100 ccm Essigsäureanhydrid einige Minuten auf 50—60° bis zur Lösung; beim Erkalten scheiden sich aus der tiefblauroten, prächtig fluoreszierenden Lösung ziegelrote Prismen mit grünlichem Metallglanz ab, die unter Vermeidung von Feuchtigkeit Zutritt mit Essigsäureanhydrid und absolutem Äther gewaschen und im Exsiccator kurz getrocknet werden. Das Spektrum der Lösung hat 2 scharfe Streifen bei etwa 535 und 580 $\mu\mu$.

C ₁₀ H ₆ O ₄	M. G. 190
C	63,2%
H	3,1%

388. 1-Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon.



Gelbe Nadeln⁸, *F.* 193°⁹ (aus Alkohol). Sublimierbar¹⁰ in Nadeln. Löslich in heißem Ammoniak¹¹. Etwas flüchtig mit Wasserdampf¹². Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, mit Borsäure rote Farbe¹³.

¹ GRIEBEL, WEISS: Mik. **5**, 158 (1927).

² LIEBERMANN: A. **162**, 331 (1872).

³ ZINCKE, SCHMIDT: A. **286**, 35 (1895).

⁴ WHEELER, EDWARDS: Am. soc. **38**, 389 (1916).

⁵ DIMROTH, RUCK: A. **445**, 126 (1925).

⁶ LIEBERMANN: B. **28**, 1457 (1895). — WHEELER, EDWARDS: Am. soc. **39**, 2465 (1917).

⁷ R. MEYER, FISCHER: B. **46**, 89, 92 (1913).

⁸ HÜTTIG: Z. phys. **87**, 159 (1914).

⁹ PFEIFFER: A. **398**, 176 (1913). — BENDA: J. pr. (2) **95**, 85 (1915).

¹⁰ V. PECHMANN: B. **12**, 2127 (1879).

¹¹ ROEMER: B. **15**, 1793 (1882).

¹² LIEBERMANN, GIESEL: B. **10**, 611 (1877).

¹³ FEIGL, KRUMHOLZ: Pregl-F. **78** (1929).

Nachweis. Gibt mit *Baryt* einen roten, unlöslichen Lack, der durch Kohlendioxyd zerlegt werden kann^{1, 2}. Zerlegt *nicht* Bariumcarbonat beim Kochen mit Wasser².

*Methyläther*³. Gelbe Krystalle, *F.* 169,5° (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, besser in Benzol und Chloroform.

*Acetat*⁴. Gelbe Nadeln, *F.* 172° (176—179°) (aus Alkohol). Kleine Platten, *F.* 183—185° (aus Pyridin)⁵.

Die Lösung in *Boracetat* ist orange und zeigt im sichtbaren Spektrum allgemeine Absorption vom violetten Ende aus⁶.

Absorptionsspektrum in Kalilauge und Schwefelsäure⁷. In Alkali nur ein großer Absorptionsstreifen, Maximum bei 500 $\mu\mu$. In konz. Schwefelsäure ist das Spektrum ähnlich dem des Anthrachinons, nur ist der sichtbare Streifen etwas gegen Rot verschoben.

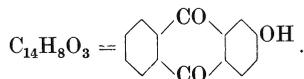
Boressigester: DIMROTH, FAUST: B. 54, 3029 (1921).

Zinnverbindung C₁₄H₇O₃ · SnCl₃: PFEIFFER: A. 398, 176 (1913).

Bestimmung nach ZEREWITNOFF: M 371.

C ₁₄ H ₈ O ₃	M. G. 224
C	75,0%
H	3,5%

389. 2-Oxyanthrachinon.



Gelbe, seidenglänzende Nadeln (aus Eisessig), gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol)⁸, *F.* 306° (korr.)⁹. Sublimierbar in gelben Blättchen¹⁰. Löslich in wässrigem Ammoniak¹¹, in konz. Schwefelsäure mit und ohne Borsäure rot-gelb¹².

Nachweis. Zerlegt *Bariumcarbonat* beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines *löslichen* Lacks (Unterschied von 1-Oxyanthrachinon)¹¹.

Methyläther^{13, 14}. Hellgelbe Nadeln, *F.* 195—196° (aus Alkohol). Beginnt bei 100° zu sublimieren.

*Äthyläther*¹⁵. Gelbliche Nadeln, *F.* 135° (aus Alkohol).

*Acetat*¹⁶. Feine, gelbliche Nadeln, *F.* 159° (aus Alkohol), *F.* 160° (aus Pyridin)¹⁵.

Die Lösung in *Boracetat*, in der Kälte blaßgelb, wird beim Erwärmen fast farblos¹⁶. Es bildet sich bloß das Acetat¹⁷.

*Absorptionsspektrum*¹⁸. In Lauge außer einem großen Maximum bei 492 $\mu\mu$ noch zwei kleinere, bei 300 und 238 $\mu\mu$.

In konz. Schwefelsäure 4 Streifen, die freilich nicht zugleich auftreten. Das ultraviolette Anthrachinonspektrum wird undeutlich, der Streifen bei 320 $\mu\mu$

¹ V. PECHMANN: B. 12, 2127 (1879).

² BAEYER, CARO: B. 7, 969 (1874).

³ GRAEBE, BERNHARD: A. 349, 225 (1906).

⁴ LIEBERMANN, HÄGEN: B. 15, 1804 (1882). — PLEUS: B. 35, 2926 (1902).

⁵ GREEN: Soc. 1926, 2203.

⁶ DIMROTH, RUCK: A. 445, 126 (1925).

⁷ R. MEYER, FISCHER: B. 46, 86, 91 (1913).

⁸ LIEBERMANN: A. 183, 154 (1876).

⁹ DECKER, LAUBE: B. 39, 113 (1906).

¹⁰ GRAEBE, LIEBERMANN: A. 160, 142 (1871).

¹¹ BAEYER, CARO: B. 7, 971 (1874).

¹² FEIGL, KRUMHOLZ: Pregl-F. 78 (1929).

¹³ GRAEBE, BERNHARD: A. 349, 222 (1906).

¹⁴ KAUFLEDER: B. 37, 65 (1904).

¹⁵ LIEBERMANN, HÄGEN: B. 15, 1798 (1882). — LIEBERMANN, JELLINEK: B. 21, 1167 (1888).

¹⁶ LIEBERMANN: A. 212, 53 (1882).

¹⁷ DIMROTH, FAUST: B. 54, 3030 (1921).

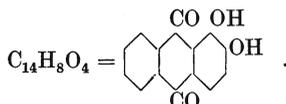
¹⁸ R. MEYER, FISCHER: B. 46, 87, 91 (1913).

ist nur noch sehr schmal, dagegen ist im sichtbaren Bereich außer einem kräftigen Streifen bei 500 $\mu\mu$ noch ein schwacher bei 410 $\mu\mu$ zu erkennen.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$C_{14}H_8O_3$	M. G. 224
C	75,0%
H	3,5%

390. Alizarin.



Rhombische¹, orangerote Nadeln (aus Alkohol¹, Tetrachloräthan² oder durch Sublimation)³, *F.* 289—290° (korr.)⁴, *Kp.* 430°⁵. Löslich in konz. Schwefelsäure weinrot, mit Borsäure violett⁶. Lösung in Alkalien violett.

Nachweis. *Absorptionsspektrum*⁷. Die alkoholische Lösung absorbiert einseitig im Grün und Blau. Mit Ammoniak Streifen bei 553 $\mu\mu$, mit Kalilauge noch 3 Streifen bei 625, 579, 539. — In konz. Schwefelsäure⁸, namentlich bei 315 $\mu\mu$ und bei 625 $\mu\mu$, deutliche Streifen.

Dimethyläther^{9, 10}. Gelbe Nadeln, *F.* 215° (korr.) aus Alkohol.

*Diäthyläther*¹⁰. Gelbe Nadeln, *F.* 162° (aus Alkohol).

Diacetat^{2, 11}. Blaßgelbe Nadeln oder Blätter, *F.* 186—187° (aus Alkohol oder besser Eisessig).

Tonerdelack rot, *Chromlack* rotbraun, *Eisenlack* violett¹².

Boressigester: DIMROTH, FAUST: *B.* 54, 3031 (1921).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *B.* 40, 2029 (1907). — *M.* 371.

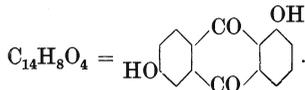
Colorimetrische Bestimmung: MINAJEW, SWETLIKOW: *Melliand* 10, 796 (1929).

Trennung von *Flavopurpurin* und *Anthrapurpurin*¹³. Alizarin sublimiert bei 110°, Flavopurpurin bei 160°, Anthrapurpurin bei 170°.

Bestimmung des *Gelbstichgehaltes* in Blaustichmarken: ILLJNSKI: *Das Anthracen* (HOUBEN, FISCHER) 1929, 356. — Des *Anthraflavinsäuregehaltes*: ebenda.

$C_{14}H_8O_4$	M. G. 240
C	70,0%
H	3,3%

391. 1,6-Dioxyanthrachinon.



Gelbe Nadeln, *F.* 276° (aus Eiessig)¹⁴. In verdünnten Alkalien mit gelbroter Farbe löslich¹⁵.

¹ HAUSHOFER: *J.* 1882, 366.

² MÜLLER: *Soc.* 99, 968 (1911).

³ COLIN, ROBIQUET: *A. ch.* (2) 34, 237 (1827).

⁴ CLAUß: *B.* 8, 531 (1875). — KEMPF: *J. pr.* (2) 78, 257 (1908).

⁵ RECKLINGHAUSEN: *B.* 26, 1515 (1883).

⁶ FEIGL, KRUMHOLZ: *Pregl-F.* 78 (1929).

⁷ FORMÁNEK: *Spektr. Nachw. org. Farbst.* 1900, 175.

⁸ R. MEYER, FISCHER: *B.* 46, 91 (1913).

⁹ GRAEBE: *B.* 38, 152 (1905)

¹⁰ GRAEBE, THODE: *A.* 349, 212 (1906).

¹¹ LAGODZINSKI: *A.* 342, 88 (1905).

¹² SCHUNCK: *A.* 66, 189 (1848). — MÖHLAU, MÄTZEL: *B.* 46, 443 (1913). — WEINLAND, BINDER: *B.* 47, 977 (1914).

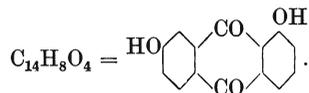
¹³ SCHUNCK, ROEMER: *B.* 13, 42 (1880).

¹⁴ DRP. 202398 (1908).

¹⁵ FROBENIUS, HEPP: *B.* 40, 1048 (1907).

Nachweis. *Barium-* und *Calciumlack* auch in der Wärme fast unlöslich¹.
*Dimethyläther*². Gelbliche Blättchen, *F.* 185° (aus Methylalkohol).
*Diacetylderivat*¹. Gelbe Nadeln, *F.* 205—206° (aus Eisessig).
 Über das Beizvermögen: v. GEORGIEVICs: *M.* 32, 337 (1911).
Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

392. 1,7-Dioxyanthrachinon, Metabenzdioxyanthrachinon.



Gelbe Nadeln, *F.* 292—293°³ (aus Alkohol oder Eisessig). Aus Pyridin (zur Trennung von 2, 6-Dioxyanthrachinon) *F.* 291°⁴. Sublimiert in gelben, glänzenden Nadeln⁵. Löslich in verdünnten Alkalien mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe⁵.

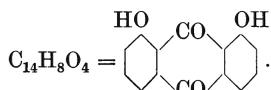
Nachweis. *Natriumsalz*⁶. Orangerote Nadeln, unlöslich in konz. Natronlauge.
*Dimethyläther*². Gelbe Nadeln, *F.* 191° (aus Benzol).

Diacetylderivat^{3, 5}. Hellgelbe Nadeln, *F.* 199° (aus Essigsäure).

Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, KOSTANECKI: *B.* 19, 2330 (1886).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

393. 1,8-Dioxyanthrachinon, Chrysazin, Istinin.



Gelbrote Nadeln (aus Benzol)⁷ oder goldgelbe Blättchen (aus Alkohol), rotbraune, glänzende Nadeln (aus Eisessig)^{8, 9}, *F.* 193°⁹. Löst sich in konz. Schwefelsäure rotgelb¹⁰, auf Borsäurezusatz rot¹¹. Sublimierbar mit überhitztem Wasserdampf. Unlöslich in kaltem Ammoniak und Alkalicarbonaten, leicht löslich in Ätzalkalien (gelbrot). Die Lösungen geben mit Calcium- und Bariumsalzen rote Niederschläge⁸.

Prüfung. D.A.B. VI, 199 (1926).

Nachweis. *Dimethyläther*^{2, 12}. Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig), orangegelbe Tafeln (aus Benzol), hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), *F.* 219°.

Diacetat^{8, 9}. Gelbe Nadeln oder hellgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig), hexagonale, gelbe Platten (aus Pyridin), *F.* 244—245°.

*Monoboressigester*¹³. Hellrote Krystalle mit mattgoldgelbem Schimmer.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

¹ FROBENIUS, HEPP: *B.* 40, 1048 (1907). ² DRP. 167699 (1905).

³ DRP. 202398 (1908). ⁴ PFEIFFER: *A.* 398, 191 (1913).

⁵ SCHUNCK, ROEMER: *B.* 11, 971 (1878).

⁶ OFFERMANN: *A.* 280, 9 (1894).

⁷ AOYAMA, MORITA: *J. pharm. soc. Japan.* 52, 17 (1932).

⁸ LIEBERMANN: *A.* 183, 186 (1876).

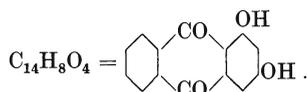
⁹ GREEN: *Soc.* 1926, 2203. ¹⁰ D.A.B. VI, 199 (1926). Kirschrot.

¹¹ FEIGL, KRUMHOLZ: *Pregl-F.* 78 (1929).

¹² DRP. 156762 (1904). — O. FISCHER, GROSS: *J. pr. (2)* 84, 382 (1911). — OESTERLE, HAUGSETH: *Arch.* 253, 340 (1915).

¹³ DIMROTH, FAUST: *B.* 54, 3033 (1921).

394. 1, 3-Dioxyanthrachinon, Xanthopurpurin, Purpuroxanthin.



Gelbe Blättchen (aus Benzol oder Chloroform)¹, rechtwinklige Prismen mit 2CH₃COOH (aus Eisessig). Die Krystallessigsäure entweicht schon an der Luft². Sublimiert in gelben Nadeln¹, *F.* 270°³. Lösung in Alkalien rot¹, in konz. Schwefelsäure, auch mit Borsäure, gelb⁴.

Nachweis. *Aluminiumlack* dunkelgelb, *Chromlack* gelbbraun, *Eisenlack* gelb¹.

*Dimethyläther*³. Gelbe Nadeln, *F.* 187° (aus Eisessig).

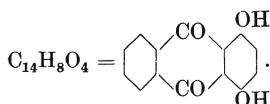
*Diäthyläther*². Gelbe Nadeln, *F.* 170°.

*Diacetat*³. Hellgelbe Nadeln, *F.* 183—184° (aus Eisessig).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₁₄ H ₈ O ₄	M. G. 240
C	70,0%
H	3,3%

395. Chinizarin.



Gelbrote Blättchen (aus Äther), rote Nadeln und Blättchen (aus Toluol), tiefrote Nadeln (aus Alkohol und Benzin)⁵. Sublimiert in rubinroten Nadeln⁵, *F.* 200—202° (korr.) aus Eisessig⁶ 198° (korr.) aus Benzol⁷. Löslich in 12—13 T. siedendem Eisessig⁸. Löst sich in Alkalien mit violettstichig blauer Farbe⁵; in konz. Schwefelsäure rot, mit Borsäure gelb fluoreszierend⁹.

Nachweis. *Dimethyläther*¹⁰. Gelbe Nadeln, *F.* 143° (aus verd. Alkohol), *F.* 170—171° (aus Benzol)¹¹.

*Monoäthyläther*¹². Carminrote Nadeln, *F.* 150—151° (aus Alkohol).

*Diäthyläther*¹². Gelbe Nadeln, *F.* 176—177° (aus Alkohol).

*Diacetylderivat*¹³. Orangegelbe Nadeln oder citronengelbe, 6seitige Prismen, *F.* 200° (aus Eisessig), *F.* 207—208° (aus Pyridin)¹⁴ oder Essigsäureanhydrid.

Bariumlack blauviolett, *Aluminiumlack* violettstichig rot, *Magnesiumlack* tiefblauviolett⁵, *Chromlack* blau¹⁵.

Wird aus der Lösung in verd. Kalilauge durch Kohlendioxyd gefällt (Unterschied und Trennung von Purpurin)¹⁶.

¹ ROSENSTIEHL: A. ch. (5) **18**, 228 (1879).

² PLATHE: B. **10**, 615 (1877). — BÖCK: M. **26**, 579 (1905).

³ BÖCK: M. **26**, 585 (1905).

⁴ FEIGL, KRUMHOLZ: Pregl.-F. 78 (1929).

⁵ GRIMM: B. **6**, 508 (1873). ⁶ BIGELOW, REYNOLDS: Organ. Synth. **6**, 79 (1926).

⁷ ULLMANN, CONZETTI: B. **53**, 833 (1920).

⁸ SCHOLL: B. **52**, 2259 (1919).

⁹ FEIGL, KRUMHOLZ: Pregl.-F. 78 (1929).

¹⁰ LAGODZINSKI: B. **28**, 117 (1895). ¹¹ DRP. 229316 (1910).

¹² LIEBERMANN, JELINEK: B. **21**, 1168 (1888).

¹³ LIEBERMANN, GIESEL: B. **8**, 1647 (1875).

¹⁴ GREEN: Soc. **1926**, 1435.

¹⁵ Über das Verhalten auf Scheurerstreifen: LIEBERMANN: B. **35**, 1496 (1902).

¹⁶ SCHUNCK, ROEMER: B. **10**, 555 (1877).

Absorptionsspektrum. In alkalischer Lösung ein Streifen bei 605 und einer bei 560 $\mu\mu$ ¹. In konz. Schwefelsäure zwei schmale Streifen bei 551 und 509 $\mu\mu$ und (schwach) bei 483 $\mu\mu$ ².

Der Diäthyläther zeigt 577, 535 und 494 schwach².

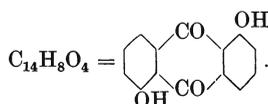
Zinnverbindung: PFEIFFER: A. 398, 183 (1913).

Boressigester. Rubinrote, derbe Krystalle: DIMROTH, FAUST: B. 54, 3030 (1921).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: B. 40, 2029 (1907). — M. 371.

C ₁₄ H ₈ O ₄	M. G. 240
C	70,0%
H	3,3%

396. Anthrarufin.



Gezähnte, hellgelbe Blätter (aus Eisessig)³, *F.* 280°⁴. Sublimiert leicht in hellgelben, glänzenden, gezackten Blättern⁵. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich gut in Benzol, weniger in Äther und Schwefelkohlenstoff⁴. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe und cremefarbener Fluorescenz⁴, mit Borsäure rotviolett⁶. Fast unlöslich in Ammoniak und Soda⁴, leicht löslich in Kalilauge mit rötlichgelber Farbe³.

Nachweis. *Dimethyläther*^{7, 8}. Gelbe Nadeln, *F.* 236° (aus Alkohol oder Eisessig).

*Diäthyläther*⁹. Gelbe Nadelchen, *F.* 178° (aus Alkohol).

*Diacetat*⁴. Gelbe Nadeln, *F.* 244—245° (aus Eisessig). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

*Absorptionsspektrum*¹⁰. In alkalischer Lösung ist die Spektralkurve ähnlich der des Chinizarins. Die Kurve zeigt einen 2seitig begrenzten Streifen bei 500 $\mu\mu$.

In konz. Schwefelsäure im Ultraviolett das Anthrachinonspektrum, im sichtbaren Teil zwei schmale Streifen.

Calcium- und *Bariumlact* sind karmoisinrot und unlöslich⁴.

Diboressigester. Goldgelbe, irisierende Blättchen¹¹.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: M. 371.

C ₁₄ H ₈ O ₄	M. G. 240
C	70,0%
H	3,3%

¹ R. MEYER, FISCHER: B. 46, 87 (1913).

² LIEBERMANN: B. 21, 2527 (1888).

³ LIEBERMANN, BOECK: B. 11, 1616 (1878).

⁴ SCHUNCK, ROEMER: B. 11, 1177 (1878).

⁵ FEIGL, KRUMHOLZ: Pregl-F. 78 (1929).

⁶ DRP. 167699 (1905).

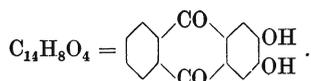
⁷ PLEUS: B. 35, 2939 (1902).

⁸ DRP. 156762 (1904).

⁹ R. MEYER, FISCHER: B. 46, 88, 90 (1913).

¹⁰ DIMROTH, FAUST: B. 54, 3033 (1921).

397. Hystazarin.



Gelbe Nadeln, die bei 330° noch nicht schmelzen¹. Bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich². Reinigung durch Vakuumsublimation^{1, 3}. Dabei sammelt sich das verunreinigende Alizarin über dem schwerer sublimierenden Hystazarin. Löslich in Ammoniak und verdünnter Lauge mit grüner Farbe. Zeigt im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorption. Löst sich in konz. Schwefelsäure rotbraun, mit Borsäure braun⁴.

Nachweis. *Bariumsalz* schmutzig grün, *Calciumsalz* blaßrot. Färbt praktisch überhaupt nicht¹.

*Dimethyläther*⁵. Gelbliche Nadeln, *F.* 241—242° (aus Alkohol oder Eisessig, besser Chloroform + Alkohol). — Zinnverbindung: PFEIFFER: A. 398, 189 (1913). Braunorange, glänzende Blättchen, an der Luft rasch gelb werdend, *F.* 242° (aus Benzol).

*Diäthyläther*⁶. Hellgelbe Nadeln, *F.* 160—163° (aus Alkohol).

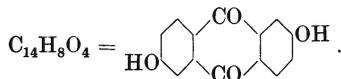
Diacetat^{1, 3, 7}. Gelbe Nadelchen (aus Eisessig), *F.* 213°, blaßgrüne Platten (aus Pyridin).

Die blaßgelbe Lösung in Essigsäureanhydrid erleidet durch Zusatz von *Boracetat* keine Farbvertiefung. Beim Erwärmen bildet sich nur Diacetylhystazarin⁸.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$C_{14}H_8O_4$	M. G. 240
C	70,0%
H	3,3%

398. Anthraflavinsäure, Anthraflavin.



Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 330°⁹. Schwer löslich in Eisessig⁹. Zur Trennung von 1, 7-Dioxyanthrachinon krystallisiert man aus Pyridin¹⁰. Löslich in Schwefelsäure mit und ohne Borsäure mit roter⁴, in verdünnten Alkalien mit gelbroter Farbe⁹. Löslich in heißem Barytwasser.

Nachweis. Das gelbrote *Bariumsalz* wird durch Kohlendioxyd zerlegt⁹. Fast unlöslich in heißem Kalkwasser⁹.

*Natriumsalz*¹¹. Fällt fast quantitativ aus, wenn die Lösung in Natronlauge auf 10—20 Bé gebracht wird.

Dimethyläther^{9, 12}. Gelbe Nadeln, *F.* 250° (aus Benzol). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN: B, 21, 2527 (1888). — KRÜSS: Z. phys. 18, 561 (1923).

¹ RAUDNITZ: J. pr. (2) 123, 286 (1929).

² RAUDNITZ: Privatmitteilung.

³ SCHROBENDORFF: B. 36, 2938 (1903).

⁴ FEIGL, KRUMHOLZ: Pregel-F. 78 (1929).

⁵ PERKIN: Soc. 91, 2070 (1907). — LAGODZINSKI: A. 342, 99 (1905). — SPÄTH: B. 65, 1784 (1932).

⁶ SCHOELLER: B. 22, 684 (1889).

⁷ GREEN: Soc. 1926, 2203.

⁸ DIMROTH: A. 446, 110 (1926).

⁹ SCHUNCK, ROEMER: B. 9, 381 (1876).

¹⁰ PFEIFFER: A. 398, 191 (1913).

¹¹ ROSENSTIEHL: Bull. (2) 29, 434 (1878). — DRP. 140128 (1903).

¹² DRP. 167699 (1905).

Diäthyläther. Hellgelbe Nadeln, *F.* 232° (aus Alkohol).

*Diacetylderivat*¹. Blaßgelbe Krystalle, *F.* 228—229° (aus Eisessig).

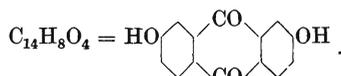
*Absorptionsspektrum*². In alkalischer Lösung vier Absorptionsstreifen, in konz. Schwefelsäure drei Streifen, von denen charakteristisch die bei 445 und 490 $\mu\mu$.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

In Alizarin S. 302.

C ₁₄ H ₈ O ₄	M. G. 240
C	70,0%
H	3,3%

399. Isoanthraflavinsäure.



Gelbe Nadeln mit 1 H₂O (aus verd. Alkohol)³. Schmilzt oberhalb 330°. Sublimiert in glänzenden Blättchen oder Nadeln⁴. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit und ohne Borsäure⁵ mit bläulich-rotter Farbe⁶, in der Hitze tiefrot⁴. Leicht löslich mit tieferer Farbe in Alkalien, kaltem Kalk- und Barytwasser.

Nachweis. Das *Bariumsalz* wird durch Kohlendioxyd zerlegt⁴. Hat nur sehr geringes Färbvermögen^{4, 7}.

Dimethyläther^{6, 8}. Gelbe Nadeln, *F.* 215° (aus Benzol).

*Diäthyläther*⁴. Hellgelbe Nadeln, *F.* 193—194° (aus Alkohol).

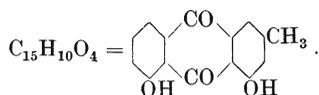
*Diacetylderivat*⁶. Fast farblose Blättchen, *F.* 191° (aus Alkohol).

*Absorptionsspektrum*⁹. In alkalischer Lösung vier Absorptionsstreifen. In konz. Schwefelsäure hat die Kurve einen Knick bei 315 $\mu\mu$.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₁₄ H ₈ O ₄	M. G. 240
C	70,0%
H	3,3%

400. Chrysophansäure.



Goldgelbe bis braungelbe Schuppen oder Blättchen (aus Alkohol, Benzol oder Ligroin)¹⁰. Sublimiert in Nadeln¹⁰, *F.* 196°¹¹. Löst sich in Ammoniak nur langsam unter Zersetzung, in Alkalicarbonaten in der Hitze, in Lauge mit dunkelroter Farbe¹². Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe¹³.

Nachweis. *Bariumsalz*¹². Enthält bei 100° 3 H₂O. Rote Flocken (aus Alkohol).

¹ PERKIN: Soc. **26**, 20 (1873).

² R. MEYER, FISCHER: B. **46**, 86, 92 (1913).

³ ROEMER, SCHWARZER: B. **15**, 1045 (1882).

⁴ SCHUNCK, ROEMER: B. **9**, 381 (1876).

⁵ FEIGL, KRUMHOLZ: Pregl-F. **78** (1929).

⁶ NOELTING, WORTMANN: B. **39**, 641 (1906).

⁷ V. GEORGEVICS: M. **32**, 337 (1911).

⁸ DRP. 143858 (1903).

⁹ R. MEYER, FISCHER: B. **46**, 87, 92 (1913).

¹⁰ HESSE: J. pr. (2) **77**, 343 (1908).

¹¹ OESTERLE: Arch. **243**, 438 (1905). — EDER: Arch. **253**, 15 (1915).

¹² HESSE: A. **309**, 38, 40 (1899).

¹³ HESSE: A. **291**, 307 (1896).

*Dimethyläther*¹. Gelbe Krystalle (aus Benzol und Ligroin), gelbe Prismen (aus Essigester), *F.* 191°.

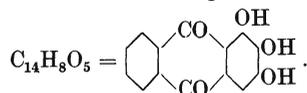
*Diacetylderivat*². Blaßgelbe Blättchen, *F.* 208° (aus Benzol, Alkohol oder Eisessig).

Absorptionsspektrum: TSCHIRCH, MONIKOWSKI: Arch. 250, 102 (1912).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₁₅ H ₁₀ O ₄	M. G. 254
C	70,9%
H	3,9%

401. Anthragallol.



Feine, braunorange Nadeln (aus schwach essigsäurehaltigem Alkohol³ oder Nitrobenzol⁴), *F.* 313—314°^{5, 6} (u. Zers.)⁷. Sublimiert bei ca. 290° in orange-farbigen Nadeln⁷. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, mit Borsäure violettbrauner⁸ Farbe⁷. Löslich in Laugen mit grüner Farbe, die an der Luft in Braun übergeht⁷. Die schmutzig grüne Lösung in Ammoniak wird beim Stehen oder Erhitzen blau⁷.

Nachweis. Färbt *Tonerde*- und *Chrombeizen* braun⁹.

*Trimethyläther*¹⁰. Citronengelbe Nadeln, *F.* 168° (aus Benzol durch Petroläther).

2, 3-Diacetylderivat. Dunkelgelbe Blättchen, *F.* 214° (aus Eisessig)⁴. Bor-ester orangefarbige Krystalle⁴.

*Triacetylderivat*⁵. Hellgelbe Nadeln (aus Anhydrid enthaltender Essigsäure); sehr dünne, gelbe Stäbchen (aus Pyridin), *F.* 188—189°.

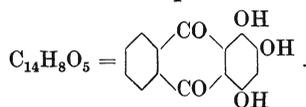
*Absorptionsspektrum*⁶. Das Spektrum in alkalischer Lösung zeigt drei stärkere Streifen und einen schwächeren (bei etwa 620 μμ), der nur bei Alkaliüberschuß hervortritt. Das Spektrum in konz. Schwefelsäure gleicht dem des Naphthazarins.

Siehe ferner v. GEORGIEVICS: *M.* 32, 333 (1911). — FORMÁNEK, KNOP: *Z. anal.* 56, 293 (1917). — MEEK, WATSON: *Soc.* 109, 548 (1919); 111, 975 (1917).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

C ₁₄ H ₈ O ₅	M. G. 256
C	65,6%
H	3,1%

402. Purpurin.



Feine, tiefrote Nadelchen (aus starkem Alkohol)^{11, 12}, orangerote bis orangegelbe Nadeln mit 1 H₂O (aus verd. Alkohol)¹¹, *F.* 257—259°¹². Sublimiert von 150°

¹ TUTIN, CLEWER: *Soc.* 97, 6 (1910). — O. FISCHER, GROSS: *J. pr.* (2) 84, 371 (1911).

² O. FISCHER, FALCO, GROSS: *J. pr.* (2) 83, 211 (1911). — HESSE: *A.* 388, 75 (1912).

³ CAHN: *B.* 19, 2335 (1886). ⁴ DIMROTH: *A.* 446, 110 (1926).

⁵ PERKIN, HUMMEL: *Soc.* 63, 1163 (1893). — GREEN: *Soc.* 1926, 2198.

⁶ R. MEYER, FISCHER: *B.* 46, 88, 92 (1913). ⁷ SEUBERLICH: *B.* 10, 39 (1877).

⁸ FEIGL, KRUMHOLZ: *Pregl-F.* 78 (1929). ⁹ LIEBERMANN, KOSTANECKI: *B.* 18, 2148 (1885).

¹⁰ BÖCK: *M.* 23, 1019 (1902). ¹¹ SCHUNCK, ROEMER: *B.* 10, 551 (1877).

¹² GREEN: *Soc.* 1926, 2203. — MARSHALL: *Soc.* 1931, 3206.

an (u. Zers.)¹. Rosarot löslich (orange)² in konz. Schwefelsäure, hochrot in Alkalien.

Nachweis. *Baryt-* und *Kalklack* unlöslich, purpurrot¹, *Tonerdelack* scharlachrot, *Chromlack* rotbraun. *Zinnlack*: PFEIFFER: A. **398**, 184 (1913).

*Triacetylderivat*³. Kurze, gelbe Stäbchen, *F.* 203—205° (aus Pyridin).

*2-Methyläther*⁴. Orangerote Krystalle, *F.* 240° (aus Benzol).

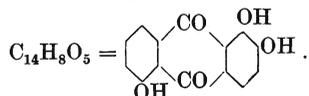
*1, 4-Diboressigester*⁵. Purpurrote Krystalle. 2-Acetylderivat dunkelrote bis violette Krystalle. Die Lösung in Essigsäureanhydrid fluoresciert schön rot.

Spektralanalytischer Nachweis: FORMÁNEK: Spektralan. Nachw. org. Farbst., S. 166, Tafel 53 (1900).

In Alizarin: SCHENCK, ROEMER: B. **10**, 176 (1877).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

403. Oxyanthrarufin.



Rote Nadeln, *F.* 278° (aus Eisessig)^{6, 7}. Sublimiert in roten Nadelchen⁸. In konz. Schwefelsäure rotviolett, mit Borsäure blau. Zeigt drei verwaschene Streifen in Rot, Gelb und Blaugrün⁶. Die violettblaue Lösung in alkoholischer Lauge zeigt drei Bänder in Orange, Gelb und Grün⁶.

Nachweis. *Aluminiumlack* blaurot, *Chromlack* blauviolett^{6, 7, 9}.

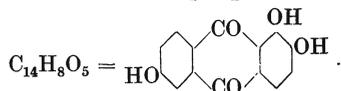
*Trimethyläther*¹⁰. Goldgelbe Blättchen, *F.* 203—204° (aus Alkohol).

*Triacetat*⁷. Gelbe Nadeln, *F.* 229° (aus Alkohol).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$C_{14}H_8O_5$	M. G. 256
C	65,6%
H	3,1%

404. Flavopurpurin.



Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol), *F.* über 330°¹¹. Sublimiert von 160° an in langen, alizarinähnlichen Nadeln^{11, 12}, *Kp.* 459° (u. Zers.), korr.¹³. Löslich in Ammoniak und Soda mit gelbroter, in Lauge mit Purpurfarbe¹¹. Schwer löslich (rotviolett) in heißem Barytwasser¹¹. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe¹⁴.

Nachweis. Färbung auf Beizen alizarinähnlich, aber gelblicher¹⁵.

*Trimethyläther*¹⁶. Gelbe Nadelchen, *F.* 225—226° (aus Eisessig oder Alkohol).

¹ SCHUNCK, ROEMER: B. **10**, 551 (1877).

² FEIGL, KRUMHOLZ: Pregel-F. 78 (1929). Mit Borsäure weinrot.

³ GREEN: Soc. **1926**, 2203. — MARSHALL: Soc. **1931**, 3206.

⁴ GRAEBE, BERNHARD: A. **349**, 228 (1906). ⁵ DIMROTH, FAUST: B. **54**, 3032 (1921).

⁶ DRP. 156960 (1904); 210863 (1909). ⁷ GRAEBE, THODE: A. **349**, 216 (1906).

⁸ SCHUNCK, ROEMER: B. **11**, 1179 (1878). ⁹ LIEBERMANN, BÖCK: B. **11**, 1617 (1878).

¹⁰ FISCHER, ZIEGLER: J. pr. (2) **86**, 298 (1912).

¹¹ SCHUNCK, ROEMER: B. **9**, 680 (1876). ¹² SCHUNCK, ROEMER: B. **13**, 42 (1880).

¹³ RECKLINGHAUSEN: B. **26**, 1515 (1893). ¹⁴ SCHUNCK, ROEMER: B. **10**, 1823 (1877).

¹⁵ GEORGIEVICS: Z. Farb. Text. **4**, 185 (1905).

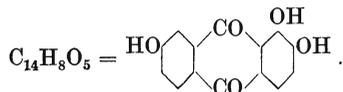
¹⁶ BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER: B. **31**, 2799 (1898). — GRAEBE, THODE: A. **349**, 214 (1906).

*Triacetat*¹. Gelbe Nadeln, *F.* 202—203° (aus Eisessig).

Absorptionsspektrum: LIEBERMANN, KOSTANECKI: *B.* 19, 2331 (1886). — LIEBERMANN: *B.* 21, 2527 (1888). — KRÜSS: *Z. phys.* 2, 326 (1888); 18, 559 (1895).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

405. Anthrapurpurin.



Orangefarbene Nadeln, *F.* 369° (aus Alkohol)², *Kp.* 462° (korr.) unter teilweiser Zersetzung³. Lösung in Alkalien violett⁴, in konz. Schwefelsäure rotbraun⁵.

Nachweis. Färbt *Tonerdebeize* reiner rot und weniger bläulich als Alizarin, *Eisenbeize* purpur bis schwarz⁶.

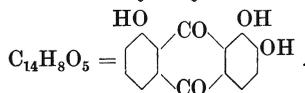
*Trimethyläther*². Gelbe Nadeln, *F.* 201° (aus Alkohol).

*Triacetat*². Hellgelbe Schuppen oder Platten, *F.* 226—228° (aus Eisessig oder Pyridin).

Absorptionsspektrum^{6, 7}: LIEBERMANN, KOSTANECKI: *B.* 19, 2331 (1886). — KRÜSS: *Z. phys.* 2, 326 (1888); 18, 559 (1895).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

406. Oxychryszazin.



Orangefarbene Nadeln, *F.* 239—240° (aus Eisessig)^{8, 9}. Sublimiert in roten Nadeln¹⁰. Lösung in Alkalien violett bis blau¹⁰, in konz. Schwefelsäure karmoisinrot, mit Borsäure violett¹¹.

Nachweis. Liefert auf *Tonerdebeize* rote, auf *Eisenbeize* violette Töne^{8, 11, 12}.

Trimethyläther^{8, 13}. Hellgelbe Nadeln, *F.* 157° (aus Methyl- oder Äthylalkohol).

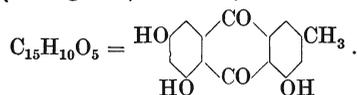
Triacetat^{8, 11}. Hellgelbe Nadelchen, *F.* 223—224°.

*Absorptionsspektrum*¹⁴: LIEBERMANN, DEHNST: *B.* 12, 1289 (1879).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$C_{14}H_8O_5$	M. G. 256
C	65,6%
H	3,1%

407. (Frangula-)Emodin, Rheumemodin.



Orangerote, seidenglänzende Nadeln (aus Eisessig)¹⁵, mit 1 H₂O aus verd. Essigsäure¹⁶. Das Kristallwasser entweicht bei 97°¹⁷, *F.* 259—260°¹⁸. Leicht

¹ FROBENIUS, HEPP: *B.* 40, 1049 (1907). ² GRAEBE, BERNHARD: *A.* 349, 226 (1906).

³ SCHUNCK, ROEMER: *B.* 13, 42 (1880). ⁴ SCHUNCK, ROEMER: *B.* 9, 680 (1876).

⁵ SCHUNCK, ROEMER: *B.* 10, 1823 (1877). ⁶ PERKIN: *J.* 1873, 451.

⁷ GREEN: *Soc.* 1926, 2203. ⁸ GRAEBE, THODE: *A.* 349, 219 (1906).

⁹ DRP. 210863 (1909). ¹⁰ LIEBERMANN, DEHNST: *B.* 12, 1289 (1879).

¹¹ DRP. 195028 (1908). ¹² GEORGIEVICS: *Z. Farb. Text.* 4, 185 (1905).

¹³ FISCHER, ZIEGLER: *J. pr.* (2) 86, 298 (1912). ¹⁴ OESTERLE: *Arch.* 250, 305 (1912).

¹⁵ OESTERLE: *Arch.* 237, 700 (1899). ¹⁶ HESSE: *Pharm. J.* (4) 1, 326 (1895).

¹⁷ KRASSOWSKI: *Russ.* 40, 1539 (1908). ¹⁸ HESSE: *A.* 388, 80 (1912).

sublimierbar im Vakuum¹. In Alkalien¹ und konz. Schwefelsäure² mit roter Farbe löslich.

Nachweis. Färbt *Tonerde-* und *Eisenbeize* nicht an³.

Die alkoholische Lösung wird mit wenig *Eisenchlorid* dunkelbraunrot⁴, auf Wasserzusatz gelbbraun⁵.

Erhitzt man mit konz. *Schwefelsäure*⁶, bis die Lösung trübe wird, gießt ein wenig in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so entsteht kirschrote Färbung.

*Trimethyläther*⁷. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure, Aceton oder Essigester); orangefarbene Säulen (aus Alkohol), *F.* 226—227°.

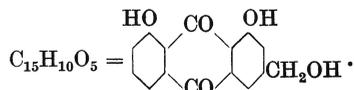
Triacetat^{5, 7, 8}. Hellgelbe Nadeln, *F.* 197—198° (aus Eisessig).

*Tribenzoat*⁹. Kleine, hellgelbe Nadeln (Warzen), *F.* 186° (aus Eisessig).

Absorptionsspektrum: TSCHIRCH, MONIKOWSKI: *Arch.* 250, 102 (1912).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

408. (Aloe-)Emodin.



Glänzende, orangegelbe Nadelchen, *F.* 224,5—225,5° (korr.) aus Essigsäure, Chloroform, Toluol oder Methylalkohol^{10, 11}. Sublimierbar im Kohlendioxidstrom¹². Löslich in Ammoniak und konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe¹².

Nachweis. Beim Behandeln mit konz. *Schwefelsäure*⁶ usw., wie bei *Frangula-Emodin*, violette Färbung.

*Trimethyläther*⁷. Rotgelbe Nadeln, *F.* 163° (aus Essigsäure, Alkohol, Aceton oder Benzol).

*Triacetat*⁹. Hellgelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei 165—175°.

*Tribenzoat*⁹. *F.* 232° (aus Eisessig).

Oxydation zu Rhein (Chryszincarbonensäure). Sublimierbare, kleine, gelbe Nadeln, *F.* 314° (aus Pyridin).

3 g in 150 ccm Eisessig werden mit 3 g Chromtrioxyd 1 Stunde gekocht. Man gießt in mit Schwefelsäure versetztes Wasser, extrahiert mit Chloroform und krystallisiert aus Pyridin. Schließlich verwandelt man in das Acetat¹³. *F.* 247—248° (aus Eisessig).

Absorptionsspektrum: TSCHIRCH: *B. d. pharm. Ges.* 8, 208 (1898) — *Arch.* 237, 86 (1899).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

$C_{15}H_{10}O_5$	M. G. 270
C	66,7%
H	3,7%

¹ THORPE, ROBINSON: *Soc.* 57, 47 (1890). ² SCHWALBE: *Arch.* 226, 578 (1888).

³ LIEBERMANN, KOSTANECKI: *A.* 240, 254, 294 (1887).

⁴ HESSE: *A.* 388, 80 (1912).

⁵ TSCHIRCH, HEUBERGER: *Arch.* 240, 608 (1902). — EDER: *Arch.* 253, 9 (1915).

⁶ OESTERLE: *Arch.* 237, 700 (1899).

⁷ OESTERLE, TISZA: *Arch.* 246, 114 (1908). — OESTERLE, JOHANN: *Arch.* 248, 478 (1910). — FISCHER, FALCO, GROSS: *J. pr.* (2) 83, 212 (1911).

⁸ KRASSOWSKI: *Russ.* 40, 1539 (1908).

⁹ TUTIN, CLEWER: *Soc.* 99, 955 (1911).

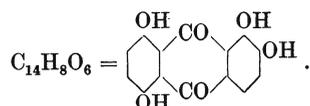
¹⁰ OESTERLE: *Arch.* 237, 86 (1899). — LÉGER: *C. r.* 134, 1111 (1902).

¹¹ SEEL, KEBLER, SCHARF: *B.* 50, 761 (1917). — SEEL: *Arch.* 257, 256 (1919). — MITTER, BANERJEE: *Ind. ch. soc.* 9, 375 (1932). *F.* 219—220° (korr.).

¹² TSCHIRCH: *Arch.* 236, 206 (1898).

¹³ OESTERLE: *Arch.* 241, 604 (1903).

409. Alizarinbordeaux, Chinalizarin.



Tiefrote Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Nitrobenzol). Sublimierbar. Schmilzt noch nicht bei 275°¹. Löslich in Alkalien rotviolett², in konz. Schwefelsäure blauviolett^{2,3}, mit Borsäure blau⁴.

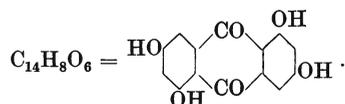
Nachweis. Färbt *Tonerdebeize* bordeauxrot, *Chrombeize* violettblau³.

Tetraacetat. Nadelchen, *F.* 201° (aus Chloroform durch Alkohol).

Absorptionsspektrum: LIEBERMANN, WENZE: A. **240**, 201 (1887). — MEEK, WATSON: Soc. **109**, 549 (1916). — MEEK: Soc. **111**, 971, 975 (1917).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

410. Anthrachryson.



Gelbe, seidenglanzende Nadeln⁵ mit 2H₂O, die bei 150—160° entweichen⁶ (aus Alkohol)⁵. Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. Bei 360° noch nicht geschmolzen⁵. Lösung in Alkalien gelbrot, in konz. Schwefelsäure rot⁵.

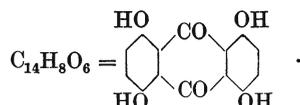
Nachweis. Färbt die normalen Beizen nur schwach, dagegen einige Scheurerbeizen besser an^{6,7}.

*Tetramethyläther*⁸. Goldgelbe Prismen, *F.* 294° (aus Nitrobenzol).

*Tetraacetat*⁵. Nadeln, *F.* 253° (aus Eisessig), 254—255°⁹.

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: *M.* 371.

411. 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon.



Broncefarbige, federförmig gruppierte Nadeln, *F.* 246°¹⁰ (aus Benzol-Ligroin¹⁰ oder Naphthalin⁴). Mit und ohne Borsäure in konz. Schwefelsäure blau löslich, mit roter Fluoreszenz⁴. Auch die anderen Lösungen (in Xylol usw.) zeigen verdünnt feurigrote Fluoreszenz. Löslich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe.

Nachweis. *Bariumsalz* unlöslich¹⁰.

*Tetramethyläther*⁸. Orangefarbene Blättchen, *F.* 317° (aus Eisessig). Lösung in konz. Schwefelsäure grünstichigblau.

*Tetraacetat*⁸. Hellgelbe Nadeln, *F.* ca. 250° (u. Zers.), aus Eisessig + Essigsäureanhydrid.

¹ LIEBERMANN, WENZE: A. **240**, 201 (1887).

² DRP. 60855 (1891).

³ SCHMIDT: J. pr. (2) **43**, 240 (1891).

⁴ FEIGL, KRUMHOLZ: Pregl-F. **78** (1929).

⁵ NOAH: B. **19**, 754 (1886).

⁶ BARTH, SENHOFER: A. **164**, 109 (1872). — SENHOFER, BRUNNER: Ak. Wien **80 II**, 523 (1879).

⁷ LIEBERMANN: B. **35**, 1497 (1902). — GEORGIEVICS: Z. Farb. Text. **1**, 623 (1902).

⁸ O. FISCHER, ZIEGLER: J. pr. (2) **86**, 300 (1912).

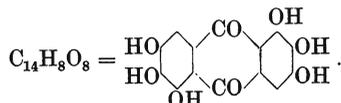
⁹ LAUER: J. pr. (2) **135**, 365 (1932).

¹⁰ FREY: B. **45**, 1361 (1912).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: M. 371.

$C_{14}H_8O_6$	M. G. 272
C	61,8%
H	2,9%

412. Rufigallussäure.



Rote Krystalle. Sublimiert (unter teilweiser Verkohlung) in mennigeroten, derben Spießen¹. Lösung in Lauge violett bis indigoblau², in konz. Schwefelsäure rot^{1, 2}.

Nachweis. Färbt Tonerdebeize bläulichrot³, Eisenbeize violettschwarz⁴. Bariumsalz blau, unlöslich⁵.

Hexamethyläther⁶. Hellgelbe Nadeln, *F.* 245° (aus Essigester oder Chloroform-Methylalkohol).

Hexäthyläther⁷. Orangegelbe Nadeln, *F.* 140—141° (aus verd. Alkohol).

Hexaacetat^{7, 8}. Gelbe Nadeln, *F.* 282—283° (aus Eisessig).

Absorptionsspektrum: LIEBERMANN: A. 240, 271 (1887) — B. 21, 2527 (1888). — MEEK, WATSON: Soc. 109, 552 (1916).

Bestimmung nach ZEREWITINOFF: M. 371.

$C_{14}H_6O_8$	M. G. 304
C	55,3%
H	2,6%

413. Benzoessäure.



Monoklin-prismatische, glänzende Nadeln oder Blätter⁹, *F.* 121,7°¹⁰. Sublimiert schon bei 100°¹¹. *Kp.*₇₆₀ 249,0°¹², *Kp.*₁₀ 132,5°¹². 1000 T. Wasser lösen bei 15° 2,58 T. Benzoessäure¹³. 1 Gramm-Mol löst sich bei 21° in 5,5 Gr.-Mol Methylalkohol, in 4,7 Gr.-Mol. Äthylalkohol¹⁴. 60 T. der gesättigten Lösung in abs. Äther enthalten bei 15° 23,86 T. Benzoessäure¹⁵. In reinem Zustande geruchlos¹⁶.

Nachweis. Noch 1 mg der neutralisierten Lösung gibt mit 1proz. Eisenchlorid eine fleischfarbene, milchige Trübung¹⁷.

- ¹ LÖWE: J. pr. (1) 107, 298 (1869). ² JAFFÉ: B. 3, 694 (1870).
³ LIEBERMANN, KOSTANECKI: B. 18, 2149 (1885).
⁴ ROBIQUET: A. 19, 204 (1886). ⁵ WAGNER: J. 1860, 277.
⁶ SCHREDER: M. 1, 433 (1880). — FISCHER, GROSS: J. pr. (2) 84, 379 (1911). 240°. — SPÄTH: B. 65, 1782 (1932). 239—240°.
⁷ KLOBUKOWSKI: B. 9, 886 (1876). ⁸ PERKIN: Proc. 18, 254 (1902).
⁹ BODEWIG: Z. Kr. 4, 62 (1180). — NEGRI: G. 26 I, 63 (1896).
¹⁰ BORNWATER, HOLLEMAN: Rec. 31, 226 (1912).
¹¹ FEHLING: Hwb. I, 1039 (1871). ¹² KAHLBAUM: Z. phys. 26, 603 (1898).
¹³ LUMSDEN: Soc. 87, 94 (1905). ¹⁴ TIMOJEW: C. r. 112, 1138 (1891).
¹⁵ BOUVAULT: Bull. (2) 29, 245 (1878).
¹⁶ PASSY: C. r. 118, 481 (1894). — JACOBSEN: Arch. 222, 366 (1884). — TSCHIRCH, LÜDY: Arch. 231, 508 (1893).
¹⁷ BRENSTEDT: Arch. 237, 171 (1899). — GENNERSICH: Z. Nahr. 16, 223 (1908). — FISCHER, GRÜNERT: Z. Nahr. 17, 725 (1909).

Versetzt man 1 ccm einer 0,1 proz. Benzoesäurelösung mit je 1 Tropfen 3 proz. *Wasserstoffsuperoxyd*¹ und *Eisenchloridlösung* 1,28, beide Reagentien 1:10 verdünnt, so tritt beim Kochen sofort, beim Stehen in einer Stunde² violette Salicylsäurereaktion auf. Es lassen sich so noch 0,01% Benzoesäure nachweisen³. Nicht anwendbar bei Gegenwart von Salicylsäure und anderen flüchtigen Phenolderivaten oder Saccharin¹.

FISCHER, GRÜNERT [Z. Nahr. **20**, 580 (1910)] empfehlen eine vorsichtige *Kaliumschmelze*, die 0,5 mg Benzoesäure zu erkennen gestattet.

*Reaktion von MOHLER, GROSSFELD*⁴. (Überführung in 5-Nitro-3-aminobenzoessäure). Man erhitzt den eingedampften Benzoatauszug mit 0,1 g Kaliumnitrat und 1 ccm konz. Schwefelsäure 20 Minuten im Wasserbade und setzt nach dem Erkalten 2 ccm Wasser zu, kühlt ab und mischt mit 10 ccm 15 proz. Ammoniak und 2 ccm einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 ccm Wasser. Der Eintritt von Rotfärbung wird durch Eintauchen in heißes Wasser beschleunigt und durch nachfolgendes Abkühlen auf das Maximum gebracht. Anwendung zu colorimetrischer Bestimmung: GROSSFELD: Z. Nahr. **30**, 271 (1915).

*5-Nitro-3-aminobenzoessäure*⁵. Goldgelbe Prismen, *F.* 208° (aus Wasser).

Reduktion der Dinitrobenzoessäure mit Zink und Diazotieren der Nitroaminobenzoessäure (tiefgelbe Färbung): HARRAL: Analyst **55**, 445 (1930). Kuppeln mit β -Naphthol: GUERBET: C. r. **171**, 40 (1920).

Nachweis als *Benzaldehyd*. Man mischt mit 2 Tropfen 50 proz. Ameisensäure, dampft mit überschüssiger Kalkmilch ein und erhitzt. Deutlicher Benzaldehydgeruch⁶.

Äthylester. *Kp.*₇₆₂ 211,3—211,5°. Riecht charakteristisch. CASTELLANU: Atti Linc. (5) **14**, 467 (1905) — G. **36 I**, 108 (1906). — RÖHRI: Ch. Ztg. **31**, 827 (1907).

*4-Bromphenylester*⁷. Prismen (aus Benzol + Ligroin), ahornblattförmige Täfelchen (aus Alkohol), *F.* 108—109°.

*2, 4-Dinitrophenylester*⁸. Blaßgelbe Tafeln oder Prismen (aus Benzol) oder gelbe Blättchen (aus Alkohol), *F.* 132—133°.

*p-Nitrobenzylester*⁹. *F.* 89° (aus Alkohol).

*p-Phenylphenacyl ester*¹⁰. *F.* 167° (aus 95 proz. Alkohol).

*Phenacyl ester*¹¹. *F.* 119° (aus Alkohol). Zur Trennung von Zimtsäure: RATHER, REID: Am. soc. **43**, 629 (1921).

p-Chlorphenacyl ester. *F.* 118,6°¹² (aus 95 proz. Alkohol).

p-Bromphenacyl ester. *F.* 119°¹² (aus 95 proz. Alkohol).

p-Iodphenacyl ester. *F.* 126,5°¹² (aus 95 proz. Alkohol).

Prüfung auf Reinheit: WENDE: Ap. Ztg. **29**, 157 (1914). — D.A.B. VI, 13 (1926).

¹ LEY: C. r. **132**, 1056 (1901). — JONESCU: J. pharm. chim. **6**, 29, 523 (1899). — SCHEMATOLLA: Pharm. Ztg. **57**, 947 (1913). — STADLIN: Ch. Ztg. **40**, 770 (1916). — Nachweis mit Eisenalaun: FISCHER, GRÜNERT: Z. Nahr. **20**, 580 (1910). — DUBAGNE: Ann. fals. **18**, 149 (1925).

² Oder sofort, wenn man Ferrosulfat als Katalysator zusetzt. FLEURY: J. pharm. chim. (7) **8**, 460 (1913).

³ HINKS: Analyst **38**, 555 (1913). — BAUMANN, GROSSFELD: Z. Nahr. **29**, 397, 465 (1915).

⁴ MOHLER: Bull. (3) **3**, 415 (1890). — HALPHEN: J. pharm. chim. (6) **28**, 201 (1908). — V. D. HEYDE, JACOB: Z. Nahr. **19**, 137 (1909). — FISCHER, GRÜNERT: Z. Nahr. **20**, 580 (1910). — PHILIPPE: Mitt. Leb. Hyg. **2**, 377 (1912). — GROSSFELD: Z. Nahr. **30**, 271 (1915).

⁵ HÜBNER: A. **222**, 81 (1883).

⁶ BREU: Arch. **287**, 171 (1899). — FISCHER, GRÜNERT: Z. Nahr. **20**, 580 (1910).

⁷ SCHOLL, NÖRR: B. **33**, 1057 (1900). — AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS: B. **39**, 4100 (1906).

⁸ KYM: B. **32**, 1427, 3539 (1899).

⁹ REID: Am. soc. **39**, 136 (1917).

¹⁰ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3715 (1930).

¹¹ RATHER, REID: Am. soc. **41**, 80 (1919).

¹² JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1054 (1920).

Bestimmung durch *Titration* entweder direkt¹, oder nach dem Lösen in Lauge durch Zurückmessen mit Salzsäure². Indicator Phenolphthalein. Bei der direkten Titration soll zum Schlusse erwärmt werden.

1 ccm n-Lauge = 0,12205 g Benzoesäure.

Jodometrische Bestimmung: REMY: Ap.Ztg. **26**, 835 (1911). Überführung in Monojodbenzoesäure. — Mit *Magnesia*: Schimmel **1933**, 101.

Man *trennt* von *Zimtsäure*³, indem man zuerst in Schwefelkohlenstoff bromiert, den Rückstand wägt und bei 100° sublimiert (12 Stunden), wobei die Phenylidibrompropionsäure zurückbleibt. (Siehe auch S. 319.)

Bestimmung der *Benzoesäure* durch *Sublimation*⁴ wird stets so vorgenommen, daß sowohl das Sublimat als auch der Rückstand gewogen werden. Bei 180 bis 190° ist die Sublimation in 1 Stunde beendet.

Mikrochemischer Nachweis⁵. Bildet, mittels Mineralsäuren aus den Salzen abgeschieden, dünne, rektanguläre oder quadratische Täfelchen, die dem monoklinen System angehören. Oft erscheinen diagonal verlaufende Rippen, auch feder- und sternförmige Gebilde kommen vor. Sie löschen, flach am Objektträger liegend, in keiner Richtung völlig aus. Brechungsindices 1,62 und 1,645. Das Sublimat bildet gefiederte Büschel.

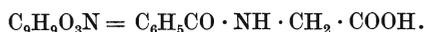
Fällt man aus der alkalischen, nicht zu verdünnten Lösung durch Zusatz von Säure, so erhält man sie⁶ in Gestalt zierlicher, farbloser, schwach polarisierender Fächer und Rosetten, die eine Größe von 3 mm erreichen können und in ihren Formen an Zweige von Thuja und Cypressen erinnern. Sie sind aus dünnen, oftmals gezackten, gefiederten und gekrümmten Blättchen zusammengesetzt.

*Silbersalz*⁷. Sehr dünne, gerade auslöschende Lamellen und scharfkantige Prismen, oft Büschel. Kann aus Wasser umkrystallisiert werden (siehe S. 319).

Mikrobestimmung durch Sublimation: LIEUNGH: Ph. Z. H. **73**, 663 (1932).

C ₇ H ₆ O ₂	M. G. 122
C	68,8%
H	4,9%

414. Hippursäure.



Rhombisch-bisphenoidische⁸, 4seitige Prismen (aus Wasser oder Alkohol); Säulen (aus salzsaurer Lösung), *F.* 190,25° (korr.)^{9,10}.

Nachweis. *Reaktion von HAAS*¹¹. Man überschichtet das Gemisch der fein gepulverten Substanz und von etwas rotem Phosphor mit einigen Tropfen Chloroform, fügt tropfenweise etwas überschüssiges Brom hinzu, erwärmt, bis alles gelöst ist, entfernt durch Kochen mit Wasser Brom und Chloroform und läßt erkalten. Es bildet sich Oxyhippursäure als Zwischenprodukt und daraus Benzamid und Glyoxylsäure. Letztere wird (z. B. mit Proteinlösung und konz. Schwefelsäure: Violettärfärbung) nachgewiesen.

¹ R. MEYER, HARTMANN: B. **38**, 3956 (1905). — NOETZEL: Z. Leb. **53**, 383 (1927).

² GRETHE: Z. Nahr. **49**, 51 (1925). ³ DE YONG: Rec. **28**, 342 (1909).

⁴ NESTLER: B. d. bot. Ges. **27**, 64 (1909). — HINKS: Analyst **38**, 555 (1913). — FELLEBERG: Mitt. Leb. Hyg. **16**, 6 (1925). — RANDALL: J. ass. off. agr. ch. **9**, 358 (1926).

⁵ EMICH: Mikrochemie 1926, 244. ⁶ BEHRENS: Mik. An. IV, 71 (1897).

⁷ TUNMANN, ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie 1931, 315.

⁸ DAUBER: A. **74**, 802 (1850). — SCHABUS: J. **1850**, 410. — MILLER: Soc. **5**, 101 (1853). — KEFERSTEIN: A. Phys. **99**, 285 (1856). — BODEWIG: Z. Kr. **4**, 64 (1880). — KARANDEJEV: Z. Kr. **43**, 76 (1907). ⁹ REISSERT: B. **23**, 2245 (1890).

¹⁰ GONNERMANN: J. **1894**, 2670. — CONRAD: J. pr. (2) **15**, 245 (1877).

¹¹ HAAS: Soc. **101**, 1254 (1902).

Zum Nachweis in Benzoessäure wird mit feuchtem Ätzkalk geblüht, wobei Ammoniak entsteht¹.

p-Phenylphenacylester². *F.* 163° (aus 95proz. Alkohol).

p-Bromphenacylester³. *F.* 151° (aus Alkohol).

p-Nitrobenzylester⁴. Schöne Krystalle, *F.* 136° (aus 63proz. Alkohol)

*2-Phenyl-4-benzaloxazonon*⁵. Nadelchen, *F.* 165—166° (aus Alkohol oder Benzol).

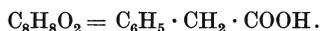
Bestimmung⁶ durch *Titration* mit Lackmus oder Phenolphthalein^{7, 8}. — *Formoltitration*: JODIDI: Am. soc. **48**, 751 (1926).

Isolierung durch Extraktion mit Äther und Essigester, Waschen mit Chloroform oder Ligroin: FRIEDMANN: Bioch. **35**, 54 (1911).

Mikrochemischer Nachweis⁹. Brechungsindices 1,60, 1,67. Die Formen sind mannigfaltig, meist lange Leisten mit einem spitzen Winkel von 57° (aus heißem Wasser). Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung. *Silbersalz* haarfeine, oft zu Büscheln gruppierte Nadeln. *Brucinsalz* (aus Wasser) 6seitige Blätter. *Chininsalz* kugelige Aggregate¹⁰.

C ₉ H ₉ O ₃ N M. G. 179	
C	60,3%
H	5,0%
N	7,8%

415. Phenylelessigsäure.



Dünne Blätter, *F.* 78°¹¹ (aus Wasser)¹², *Kp.*₇₅₁ 262—263°¹³, *Kp.*₁₂ 144,2 bis 144,8°¹⁴.

Nachweis. *Phenylester*¹⁵. Nadeln, *F.* 42° (aus verd. Alkohol oder Äther).

p-Nitrobenzylester¹⁶. *F.* 65° (aus 63proz. Alkohol).

*Amid*¹⁷. Blättchen oder Tafeln, *F.* 157°, *Kp.*₂₅₀ 262° (korr.)¹⁸. Aus Alkohol.

p-Phenylphenacylester¹⁹. *F.* 63° (u. Zers.) aus 95proz. Alkohol.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

¹ HAAS: Soc. **101**, 1254 (1912).

² DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **53**, 3719 (1931).

³ JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1055 (1920).

⁴ LYMAN, REID: Am. soc. **39**, 703 (1917).

⁵ SPIRO: Z. physiol. **28**, 177 (1900).

⁶ *Bestimmung durch Hydrolyse*, mit Lauge oder mit Braunstein und Schwefelsäure: FOLIN, FLANDERS: J. biol. chem. **11**, 257 (1912). — HRYNTSCHAK: Bioch. **43**, 318 (1912). — STEENBOCK: J. biol. chem. **11**, 201 (1912). — KINGSBURG: J. biol. chem. **21**, 289 (1915). — ITO: Am. soc. **38**, 2188 (1916). — FILIPPI: Arch. farm. sp. **26**, 243 (1918).

⁷ BERTHELOT: C. r. **132**, 1380 (1901). — FRIEDMANN, TACHAU: Bioch. **35**, 95 (1911).

⁸ JODIDI: Am. soc. **48**, 751 (1926). — KANZAKI: J. Bioch. **16**, 105, 117 (1932).

⁹ EMICH: Mikrochemie 1926, 245.

¹⁰ E. FISCHER: B. **32**, 2470 (1899).

¹¹ STOBBE, ZEITSCHEL: B. **34**, 1966 (1901). — AUWERS, ROTH: A. **273**, 245 (1910).

¹² MÖLLER, STRECKER: A. **113**, 65 (1860).

¹³ PRZEWALSKI: Russ. **49**, 568 (1917).

¹⁴ ANSCHÜTZ, BERNS: B. **20**, 1390 (1887).

¹⁵ STOERMER, RIESENBUCH: B. **38**, 1962 (1905).

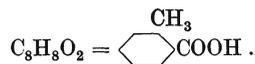
¹⁶ LYMAN, REID: Am. soc. **39**, 703 (1917).

¹⁷ BRAUER, BUCHNER: B. **34**, 985 (1901). — MELDRUM, TURNER: Soc. **97**, 1607 (1910).

¹⁸ PERKIN: Soc. **69**, 1217 (1896).

¹⁹ DRAKE, SWEENEY: Am. soc. **54**, 2060 (1932).

416. o-Toluylsäure.



Spieße, *F.* 107—108° (aus Wasser)¹, *Kp.*₇₅₁ 258,5—259° (korr.)². Mit Wasserdampf leicht flüchtig³.

Nachweis. 4-Nitrobenzylester⁴. *F.* 90,7° (aus 76proz. Alkohol).

*Amid*⁵. Blättchen (aus Wasser), Nadeln, *F.* 147° (aus Alkohol).

p-Bromphenacyl ester⁶. *F.* 56,9° (aus 76proz. Alkohol).

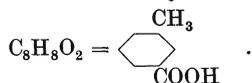
p-Phenylphenacyl ester⁷. *F.* 94,5° (aus Alkohol).

Überführung in einen Triphenylmethanfarbstoff⁸. Im Gegensatz zu den Isomeren und zur Benzoesäure wird o-Toluylsäure beim Erhitzen auf 100° mit Phosphoroxychlorid und Chlorzink durch Dimethylanilin in einen Farbstoff verwandelt, der tannierte Baumwolle blautichiggrün anfärbt.

Oxydation zu *Phthalsäure* mit 5proz. Permanganat bei 60°⁹, oder mit Salpetersäure (1 T. 1,4 + 2 T. Wasser)¹⁰.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

417. m-Toluylsäure.



Prismatische Krystalle (aus Wasser)¹¹, *F.* 111—113°¹², *Kp.* 263°. Sublimierbar¹³. Leicht flüchtig mit Wasserdampf¹⁴.

Nachweis. Silbersalz¹⁴. Kleine, breite, glänzende Nadeln (aus Wasser). *Ag* = 44,44%.

4-Nitrobenzylester¹⁵. *F.* 86,6° (aus 63proz. Alkohol).

*Amid*⁵. Nadeln, *F.* 97° (aus Äther).

p-Bromphenacyl ester⁶. *F.* 108° (aus 71proz. Alkohol).

p-Phenylphenacyl ester⁷. *F.* 136,5° (aus Alkohol).

Oxydation zu *Isophthalsäure* mit Chromsäuregemisch¹⁴.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

418. p-Toluylsäure.



Nadeln, *F.* 181° (aus Wasser)^{1, 16}, *Kp.* 274—275° (korr.)¹⁶. Sublimierbar. Flüchtig mit Wasserdampf¹⁷.

Nachweis. Phenylester¹⁸. Blättchen, *F.* 83° (aus Alkohol).

4-Nitrobenzylester¹⁹. *F.* 104,5° (aus verd. Alkohol).

¹ CIAMICIAN, SILBER: B. **45**, 40 (1922).

² MARKOWNIKOW, SERNOW: J. pr. (2) **49**, 66 (1894).

³ FITTIG, BIEBER: A. **156**, 242 (1870).

⁴ REID: Am. soc. **39**, 132 (1917).

⁵ KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN: B. **37**, 3224 (1904). — DUBSKY: J. pr. (2) **93**, 140 (1916).

⁶ JUDEFIND, REID: Am. soc. **42**, 1055 (1920).

⁷ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3719 (1930).

⁸ DRP. 101426 (1918).

⁹ WEITH: B. **7**, 1058 (1874); **10**, 752 (1877). — CLAUS, PISZECK: B. **19**, 3085 (1886).

¹⁰ PICCARD: B. **12**, 579 (1879).

¹¹ PERKIN, SIMONSEN: Soc. **91**, 847 (1907).

¹² AUWERS, ROTH: A. **373**, 245 (1910).

¹³ JACOBSEN: B. **14**, 2349 (1881).

¹⁴ WEITH, LANDOLT: B. **8**, 720 (1875).

¹⁵ LYMAN, REID: Am. Soc. **39**, 703 (1917).

¹⁶ FISCHLI: B. **12**, 615 (1879).

¹⁷ HIRZEL: Z. **1866**, 205.

¹⁸ KRAUT: J. **1858**, 406. — TITHERLEY, STUBBS: Soc. **105**, 304 (1914).

¹⁹ LYONS, REID: Am. soc. **39**, 1736 (1917).

*Amid*¹. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol), *F.* 165°.

p-*Bromphenacyl*ester². *F.* 153° (aus 81proz. Alkohol).

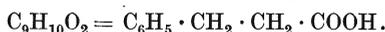
p-*Phenylphenacyl*ester³. *F.* 165° (aus 95proz. Alkohol).

Oxydation zu *Terephthalsäure* mit dem Chromsäuregemisch⁴ oder mit 5proz. Permanganat in schwach alkalischer Lösung bei 60°⁵.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$C_8H_8O_2$	M. G. 136
C	70,6%
H	5,9%

419. Hydrozimtsäure, Benzylessigsäure.



Monoklin-prismatische⁶ Krystalle (aus Ligroin), Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol), *F.* 48,5—49,5°^{7, 8}, *Kp.*₇₅₄ 280° (korr.)⁹, *Kp.*₂₈ 169—170°⁸. Mit Wasserdampf flüchtig⁹.

Nachweis. *4-Nitrobenzyl*ester¹⁰. *F.* 36,3° (aus 63proz. Alkohol).

*Amid*¹¹. Nadeln, *F.* 105° (aus Wasser).

*Hydrazid*¹². Nadeln, *F.* 103° (aus Wasser).

p-*Phenylphenacyl*ester¹³. *F.* 95° (aus 95proz. Alkohol).

p-*Bromphenacyl*ester². *F.* 104,0° (aus 95proz. Alkohol).

Trennung von *Benzoesäure*. Das *Zinksalz* der Hydrozimtsäure (perlmutterglänzende Blättchen aus verd. Alkohol)¹⁴ ist in kaltem Wasser unlöslich¹⁵.

Trennung von *Phenylessigsäure*: SALKOWSKI: B. 18, 321 (1885). — Von *Allozimtsäure*: MICHAEL, GARNER: B. 36, 905 (1903).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$C_9H_{10}O_2$	M. G. 150
C	72,0%
H	6,7%

420. Zimtsäure.



Monoklin-prismatische¹⁶ Blätter. *F.* 136,8° (aus Alkohol)¹⁷, *Kp.* 300° (korr.)¹⁸.

Nachweis. *p*-*Bromphenacyl*ester². *F.* 145,6° (aus 95proz. Alkohol).

*Phenacyl*ester¹⁹, *F.* 140,5° (aus verd. Alkohol). Anwendbar zum Nachweis neben *Benzoesäure*.

¹ KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN: B. 37, 3224 (1904). — DUBSKY: J. pr. (2) 93, 140 (1916).

² JUDEFIND, REID: Am. soc. 42, 1055 (1920).

³ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. 52, 3719 (1930).

⁴ DE SCHEPPER, BEILSTEIN: A. 137, 308 (1866).

⁵ FREY, HOROWITZ: J. pr. (2) 43, 116 (1891).

⁶ FOCK: B. 23, 148 (1890). — BOERIS: Z. Kr. 40, 107 (1905).

⁷ WILLGEROTH, MERK: J. pr. (2) 80, 196 (1909). — THOMAS, SUDBOROUGH: Soc. 101, 323 (1912).

⁸ PRZEWALSKI: Russ. 49, 568 (1917).

⁹ ERLLENMEYER: A. 137, 330 (1866).

¹⁰ LYMAN, REID: Am. soc. 39, 710 (1917).

¹¹ A. W. HOFMANN: B. 18, 2740 (1885).

¹² CURTIUS, JORDAN: J. pr. (2) 64, 300 (1901).

¹³ DRAKE, SWEENEY: Am. soc. 54, 2060 (1932).

¹⁴ SELTRENNY: M. 10, 911 (1889).

¹⁵ SALKOWSKI, YAMAGIWA: Virch. Arch. 147, 1 (1897).

¹⁶ RIIBER, GOLDSCHMIDT: B. 43, 454 (1910).

¹⁷ KENDALL: Am. soc. 36, 1726 (1914).

¹⁸ WEGER: A. 221, 73 (1883).

¹⁹ RATHER, REID: Am. soc. 43, 629 (1921).

p-Phenylphenacylester¹. *F.* 182,5° (aus 95proz. Alkohol).

p-Nitrobenzylester². *F.* 116,7° (aus 63proz. Alkohol).

*Amid*³. Nadeln (aus Benzol oder Wasser), hexagonale Tafeln (aus wässerigem Ammoniak)⁴, *F.* 148—148,5°.

Oxydation zu *Benzaldehyd*⁵ mit 2proz. Permanganat in der Kälte.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise. Auch von Ammoniak wird genau 1 Mol aufgenommen⁶.

1 ccm Lauge = 0,14806 g Zimtsäure.

Bestimmung durch *Bromierung*⁷. Man läßt die Tetrachlorkohlenstofflösung mit ⁿ/₁₀ Bromlösung bei Zimmertemperatur im diffusen Tageslicht 1 Stunde stehen. (In Schwefelkohlenstoff dauert die Bromierung 3 Stunden, in Eisessig oder Methylalkohol-Bromnatrium 24 Stunden.) Die Benzoesäure wird bei 100° wegsublimiert⁸. Anwendbar zur Bestimmung neben Benzoesäure. *Dibromid* monokline Tafeln, *F.* 201°⁹ (aus Schwefelkohlenstoff¹⁰ oder Alkohol⁹).

Mit *Magnesia*: Schimmel 1933, 101.

Bestimmung durch *Oxydation* zu *Benzoesäure* in neutraler oder schwach alkalischer Lösung: THOMS: Arch. 237, 281 (1899). — NICHOLLS: Analyst 53, 19 (1928). Die Methode ist auf 2% genau.

Schmelzpunkte von Zimtsäure-Benzoesäure-Gemischen: KAEHLER: B. 2, 512 (1869).

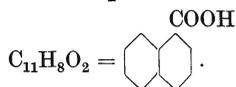
Mikrochemischer Nachweis¹¹. Aus Wasser gegabelte Blättchen und kleine Rechtecke, auch Rauten und längliche Sechsecke. Durch Sublimation bis 300 μ große Täfelchen und 150 μ große, monokline Krystalle. Schiefe Auslöschung. Bei gekreuzten Nicols prächtiges Aufleuchten in allen Farben (Unterschied von Benzoesäure)¹².

Dibromid. Prachtvolle Blätterbüschel, die Individuen meist von rhomboidalem Umriß mit schiefer Auslöschung und einem spitzen Winkel von etwa 27°.

Zimtsäure verliert mit *Silbernitrat* im polarisierten Licht fast gänzlich ihre Farben und geht größtenteils in Lösung, während Benzoesäure nach vorübergehender Lösung lebhaft polarisierendes Silberbenzoat ausscheidet¹³ (siehe S. 315).

C ₉ H ₈ O ₂	M. G. 148
C	72,9%
H	5,4%

421. α-Naphthoesäure.



Nadeln, *F.* 162°¹⁴ (aus verd. Alkohol oder 30proz. Essigsäure)^{14, 15}.

Nachweis. *Amid*¹⁶. Nadeln oder Tafeln, *F.* 205° (aus Alkohol)¹⁴.

¹ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. 52, 3719 (1930).

² LYMAN, REID: Am. soc. 39, 703 (1917).

³ VAN ROSSUM: Z. 1866, 362. — POSNER: B. 38, 2320 (1905).

⁴ REMFRY: Soc. 99, 623 (1911). ⁵ SCHERINGA: Ph. Week. 44, 984 (1907).

⁶ KORCZYŃSKI: Anz. Ak. Krakau 1908, 633.

⁷ FITTIG, BINDER: A. 195, 140 (1879). — MICHAEL: J. pr. (2) 52, 292 (1895). — BAUER: J. pr. (2) 72, 301 (1905) — B. 37, 3317 (1904); 46, 918 (1913). — HERZ, MYLIUS: B. 39, 3816 (1906). — KAUFMANN, HANSEN-SCHMIDT: Arch. 263, 45 (1925).

⁸ DE JONG: Rec. 28, 342 (1909); 30, 223 (1911).

⁹ SUDBOROUGH, THOMSEN: Soc. 83, 669 (1903). Beim schnellen Erhitzen *F.* 207°.

¹⁰ MICHAEL: B. 34, 3664 (1901). ¹¹ EMICH: Mikrochemie 1926, 245.

¹² TUNMANN, ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie 1931, 320.

¹³ TUNMANN: Ph. Z.-H. 54, 133 (1913).

¹⁴ KAMM, McCLUGAGE: Am. soc. 38, 424 (1916). ¹⁵ HOFMANN: B. 1, 39 (1868).

¹⁶ HOFMANN: C. r. 66, 476 (1869). — LEONE: G. 14, 122 (1885).

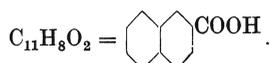
*Hydrazid*¹. Nadeln, *F.* 166° (aus Alkohol).

*Anhydrid*². Prismatische Krystalle, *F.* 145° (aus Benzol).

*Hydroxamsäure*³. Blätter, *F.* 186—187° (u. Zers.) aus Alkohol.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

422. β-Naphthoesäure.



Monokline⁴ Nadeln (aus Ligroin), Tafeln (aus Aceton)⁵, *F.* 185,5°⁶.

Nachweis. *Methylester*⁷, Blättchen, *F.* 77° (aus Methylalkohol). Verbindung mit 1, 3, 5-Trinitrobenzol gelbliche Nadeln, *F.* 104,5°.

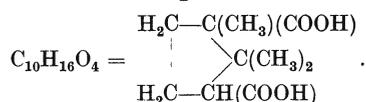
Amid^{7, 8}. Täfelchen, *F.* 195° (aus Alkohol).

*Hydroxamsäure*⁹. Blätter, *F.* 168° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$C_{11}H_8O_2$	M. G. 172
C	76,8%
H	4,6%

423. Camphersäure.



Monoklin-sphenoidische Blättchen oder rhomboederähnliche Krystalle¹⁰, *F.* 187°¹¹ (korr.) aus Wasser.

Prüfung. D.A.B. V, 13 (1910).

Nachweis. *Diamid*¹². Prismen, *F.* 192—193° (aus Alkohol).

*Bis-4-Nitrobenzylester*¹³, *F.* 66,5—67° (aus Alkohol).

Mikrochemischer Nachweis¹⁴. *Bleiacetat* kurze, dicke Prismen, bei rascher Abscheidung kugelig. *Zinkacetat* in der Hitze dünne, gespaltene und verzweigte Stäbchen, die sich beim Erkalten lösen und durch Ammoniak wieder sichtbar werden.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$C_{10}H_{16}O_4$	M. G. 200
C	60,0%
H	8,0%

¹ STOLLÉ, ZINSSER: J. pr. (2) **74**, 19 (1906).

² HOFMANN: B. **1**, 42 (1868).

³ EKSTRAND: B. **20**, 1355 (1887).

⁴ HAUSHOFER: A. **266**, 187 (1891).

⁵ BAEYER: A. **266**, 187 (1891).

⁶ DERICK, KAMM: Am. soc. **38**, 407 (1916).

⁷ VIETH: A. **180**, 319 (1876). — STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN: J. pr. (2) **40**, 347 (1889). — SUDBOROUGH: Soc. **109**, 1345 (1916).

⁸ LEONE: G. **14**, 123 (1885). — VOLMAR: C. r. **150**, 1176 (1910). — McMASTER, LANGRECK: Am. soc. **39**, 107 (1917).

⁹ ECKSTRAND: B. **20**, 1359 (1887).

¹⁰ ZEPHAROVICH: Z. Kr. **1**, 220 (1877).

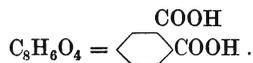
¹¹ RIBAN: C. r. **80**, 1384 (1875). — ASCHAN: B. **77**, 2003 (1894) — A. **316**, 209 (1901).

¹² WINZER: A. **257**, 306 (1890).

¹³ LYONS, REID: Am. soc. **39**, 1734 (1917).

¹⁴ BEHRENS: nach Rosenthaler 332 (1923).

424. Phthalsäure.



Monokline Tafeln (aus Wasser)¹, *F.* 231° (bei raschem Erhitzen)². Unlöslich in Chloroform³. Gibt ein Anilinsalz.

Nachweis. *Anhydrid*³. Durch Erhitzen auf 230°. *F.* 230°. Sublimiert leicht. *Fluoresceinreaktion*⁴. 0,1 g Resorcin, 0,1 g Phthalsäure, 1 Tropfen Schwefelsäure 3 Minuten auf 160° erhitzen, in 2 ccm 10proz. Natronlauge aufnehmen, in 1/2 Liter Wasser gießen. Starke, grüne Fluorescenz. Siehe dazu *M.* 414.

*Anilinsalz*⁵. Blättchen, *F.* 155° (aus Alkohol). Wird beim Erhitzen auf 90 bis 100° gespalten.

*p-Nitrobenzylester*⁶. *F.* 155,5° (aus 95proz. Alkohol).

*Phenacylester*⁷. *F.* 154,4° (aus Aceton).

*p-Bromphenacylester*⁷. *F.* 152,8° (aus Aceton).

*p-Phenylphenacylester*⁸. *F.* 167,5° (aus 95proz. Alkohol).

*Phthalanil*⁹. Nadeln, *F.* 203° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise^{4, 10}.

1 ccm n-Lauge = 0,083025 g Phthalsäure.

Wertbestimmung durch Titrieren des absublimierbaren Anhydrids: DOWNS, STUPP: *Ind. eng. ch.* 10, 596 (1918).

1 ccm n-Lauge = 0,074015 g Anhydrid.

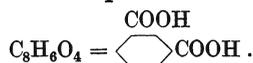
Unterscheidung von *Isophthalsäure* und *Terephthalsäure*. Bei der Veresterung mit 3proz. methylalkoholischer Salzsäure bleibt die Phthalsäure unverändert und kann durch wässrige Lauge abgetrennt werden¹¹.

Mikrochemischer Nachweis^{12, 13}. Beim Umkrystallisieren aus Methylorange-lösungen erscheinen pleochroitische Formen (blaßrot-dunkelrot).

Zinkacetat + *Thallonitrat*. Farblose, rautenförmige, 6seitige Blättchen (mit Ammoniumphthalat). *Silbernitrat* + *Natriumacetat*. Sterne und Rosetten. *Phthalanil*. Lange Nadeln, gerade Auslöschung, Additionsfarbe in der Längsrichtung.

Anhydrid. Auslöschungswinkel 8°.

425. Isophthalsäure.



Nadeln (aus Wasser oder Alkohol)¹⁴, *F.* 348,5°^{14, 15}. Sublimiert in glänzenden Prismen¹⁶. Gibt kein Anilinsalz⁹. Gibt beim Erhitzen kein Anhydrid¹⁶.

¹ SCHEIBLER: *B.* 1, 125 (1868). — MUTHMANN, RAMSAY: *Z. Kr.* 17, 74 (1890). — BORGSTRÖM: *Z. Kr.* 48, 566 (1911).

² FLASCHNER, RANKIN: *M.* 31, 45 (1910).

³ LAURENT: *A.* 19, 42 (1836). — MARIIGNAC: *A.* 42, 216 (1842). — CARIUS: *A.* 148, 62 (1868).

⁴ BOSWELL: *Am. soc.* 29, 235 (1907).

⁵ GRAEBE: *B.* 29, 2803 (1896).

⁶ LYMAN, REID: *Am. soc.* 39, 701 (1917).

⁷ KELLY, KLEFF: *Am. soc.* 54, 4444 (1932).

⁸ DRAKE, SWEENEY: *Am. soc.* 54, 2060 (1932).

⁹ MICHAEL, PALMER: *B.* 19, 1376 (1886). — GRAEBE, BUENZOD: *B.* 32, 1992 (1899).

¹⁰ PHELPS, WEED: *Z. an.* 59, 118 (1908).

¹¹ FRANK, ARNOLD: *Z. ang.* 36, 217 (1923).

¹² EMICH: *Mikrochemie* 1926, 248.

¹³ BEHRENS, KLEY: *Org. Mikr.* 390 (1922).

¹⁴ GRAEBE, KRAFT: *B.* 39, 2509 (1906).

¹⁵ ULLMANN, URBACHIAN: *B.* 36, 1798 (1903).

¹⁶ WEITH, LANDOLT: *B.* 8, 721 (1875).

- Nachweis.** *p*-Nitrobenzylester¹. *F.* 202,5° (aus 95proz. Alkohol).
*Dichlorid*². Strahlig-krystalline Masse, *F.* 40—41°, *Kp.* 276°³.
*Diamid*³. Glänzende Blättchen, *F.* über 300° (aus Wasser oder Alkohol)².
*Dimethylester*⁴. Nadeln, *F.* 67—68° (aus verd. Alkohol).
*Diphenylester*⁵. Lange, feine Nadeln, *F.* 120°.
*Phenacylester*⁶. *F.* 191° (aus Aceton).
p-Bromphenacylester⁶. *F.* 149,1° (aus Aceton).

Unterscheidung von *Terephthalsäure* durch die größere Löslichkeit des Calcium- und Bariumsalzes und Methylesters⁷. Unfähigkeit der *Terephthalsäure*, mit Thionylchlorid zu reagieren².

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Mikrochemischer Nachweis⁸. Lange, haarfeine Nadeln, schiefe Auslöschung und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung.

C ₈ H ₆ O ₄ M. G. 166	
C	57,8%
H	3,6%

426. Terephthalsäure.



Aus der heißen, alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden⁹, oder aus Wasser im Rohr bei 230°¹⁰. Nadeln⁹ oder prismatische Krystalle¹⁰. Sublimiert in mikroskopischen Nadeln¹⁰ bei ca. 300°¹¹. Fast unlöslich in Wasser¹², schwer löslich in Alkohol¹¹. Reagiert nicht mit Thionylchlorid². Gibt kein Anilid beim Kochen mit Anilin. Bildet kein Anilinsalz¹³.

Nachweis. *Calciumsalz*¹⁴ mit 3 H₂O. Löslich bei 6° in 1214 T. Wasser.

*Bariumsalz*¹⁴ mit 4 H₂O. Löslich bei 6° in 355 T. Wasser.

*Strontiumsalz*¹⁰ mit 4 H₂O. Löslich bei 17° in 524 T. Wasser.

Diese Salze dienen zur Unterscheidung und Trennung von *Isophthalsäure*, deren Erdalkalisalze leicht löslich sind.

*Dichlorid*¹⁵. Nadeln, *F.* 79—80°. *Kp.* 259° (aus Äther).

*Phenacylester*⁶. *F.* 19,2° (aus Aceton).

p-Bromphenylester⁶. *F.* 225° (aus Aceton).

*Diphenylester*¹⁶. Nadeln, *F.* 191° (aus Alkohol).

p-Nitrobenzylester¹. *F.* 263,5° (aus viel 95proz. Alkohol).

¹ LYONS, REID: *Am. soc.* **39**, 1740 (1917).

² HANS MEYER: *M.* **22**, 436 (1911).

³ BEYER: *J. pr.* (2) **22**, 352 (1880). — LUCKENBACH: *B.* **17**, 1431 (1884).

⁴ ADOR, V. MEYER: *A.* **159**, 18 (1871). — BAEYER: *A.* **166**, 340 (1873). — BAEYER, VILLIGER: *A.* **276**, 258 (1893). — HANS MEYER: *M.* **25**, 1104 (1914).

⁵ SCHREDER: *B.* **7**, 708 (1874).

⁶ KELLY, KLEFF: *Am. soc.* **54**, 4444 (1932).

⁷ FRANK, ARNOLD: *Z. ang.* **36**, 217 (1923).

⁸ BEHRENS, KLEY: *Org. Mikr.* **391**, 392 (1922).

⁹ BAEYER: *A.* **245**, 139 (1888).

¹⁰ HELL, ROCKENBACH: *B.* **22**, 508 (1889).

¹¹ BONZ: *B.* **18**, 2305 (1885).

¹² BAEYER: *A.* **251**, 284 (1889).

¹³ GRAEBE, BUENZOD: *B.* **32**, 1991 (1899).

¹⁴ BEILSTEIN: *A.* **133**, 42 (1865).

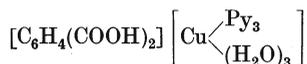
¹⁵ BERGER: *B.* **10**, 1743 (1877). — BEREND, HERMS: *J. pr.* (2) **74**, 123 (1906). — LOCHER: *Bull.* (3) **11**, 927 (1894).

¹⁶ SCHREDER: *B.* **7**, 707 (1874).

*Dimethylester*¹. Rhombische, dünne Täfelchen nach der Basis, die Umrandung gebildet durch das Brachypinakoid und die primäre Pyramide. *F.* 140° (aus Alkohol). Löslich in 300 T. siedenden Wassers. Schwer löslich in siedendem Methylalkohol, leichter in Äthylalkohol. Flüchtig mit Wasserdampf².

*Diäthylester*³. Prismen, *F.* 44° (aus Petroläther oder Alkohol), *Kp.* 142°.

Nachweis in *Phthalsäure* durch die sofortige Ausscheidung von



beim Zusammenbringen der Komponenten. Noch 0,002 g Terephthalsäure nachweisbar⁴.

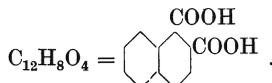
Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Mikrochemischer Nachweis. Beim Erhitzen in Benzoesäuredampf sublimiert die Terephthalsäure in großen, charakteristischen Zwillingen⁵.

Thallomitrat mit nicht zu verdünnter ammoniakalischer Lösung dünne, elliptische oder kreisrunde Scheiben, Halbmonde und plumpe Kreuze mit abgerundeten Enden (bis 300 μ). Aus konz. Lösung breite, lanzettförmige und schwertförmige Blätter, in Kreuz- und Fächerform verwachsen, silberglänzend, in durchgehendem Lichte grau⁶.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	M. G. 166
C	57,8%
H	3,6%

427. Naphthalin-1, 2-dicarbonsäure.



Mikroskopische Säulchen (aus Wasser), *F.* 175° unter Übergang in das Anhydrid⁷.

Nachweis. *Bariumsalz*^{7, 8} mit 8 H₂O. Schwer lösliche Nadeln.

*Anhydrid*⁹. Nadelchen, *F.* 168—169° (aus Alkohol oder Eisessig). Sublimiert in langen Nadeln. Gibt die Fluorescesceinreaktion.

*Diamid*⁷. Rhombische, kleine Tafeln (aus Wasser), *F.* 265° unter Übergang in das *Imid*, das in zentimeterlangen, gelblichen Nadeln sublimiert. *F.* 224° (aus Eisessig). Gibt die Fluoresceinreaktion.

*Dimethylester*¹⁰. *F.* 80° (aus Methylalkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

¹ MICHAEL, PALMER: B. **19**, 1376 (1886). — MUTHMANN: A. **245**, 141 (1888).

² NOELTING: B. **8**, 1113 (1875). — BAEYER: A. **245**, 140 (1888). — ULLMANN, SCHLAEFFER: B. **37**, 2003 (1904).

³ PFANNL: M. **31**, 309 (1910). — COHEN, PENNINGTON: Soc. **113**, 57 (1918).

⁴ RIPAN: Bul. soc. št. Cluj **3**, 308 (1927) — C. **1927 II**, 2466.

⁵ DE LA RUE, MÜLLER: A. **120**, 343 (1861). — BEILSTEIN: A. **133**, 42 (1865).

⁶ BEHRENS: Mikr. An. IV, 97 (1897).

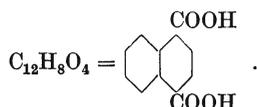
⁷ CLEVE: B. **25**, 2475 (1892). — WALDMANN: J. pr. (2) **127**, 198 (1930).

⁸ FRÖSCHL, HARLASS: M. **59**, 288 (1932).

⁹ FREUND, FLEISCHER: A. **399**, 212 (1913); **402**, 66 (1913). — AUWERS, MÖLLER: J. pr. (2) **109**, 124 (1925).

¹⁰ NOTO: G. **45 II**, 126, 427 (1915).

428. Naphthalin-1,4-dicarbonsäure.



Stäbchen, *F.* 329° (aus Eisessig, dann Nitrobenzol)^{1, 2, 3}. Die alkoholische Lösung fluoresciert blau^{1, 3, 4}.

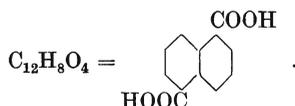
Nachweis. *Bariumsalz*¹ mit 2 H₂O amorph. Etwas löslich in Alkohol.

*Chlorid*⁵. Dünne Nadeln, *F.* 80° (aus Petroläther).

*Dimethylester*². Spieße, *F.* 64° (aus Eisessig).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise³.

429. Naphthalin-1,5-dicarbonsäure.



Schmilzt noch nicht bei 286°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln^{6, 7}.

Nachweis. *Bariumsalz*⁷ mit 3¹/₂ H₂O. Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol.

*Chlorid*⁷. Farblose Nadeln, *F.* 155—156° (korr.) aus Chloroform.

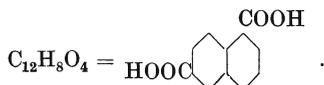
*Dimethylester*⁷. Schwach bräunliche Blättchen, *F.* 114—115° (korr.) aus Methylalkohol.

*Diäthylester*⁷. Farblose Nadeln, *F.* 123—124° (korr.) aus Alkohol.

*Diphenylester*⁷. Farblose Krystallmasse, *F.* 198—199° (korr.) aus Benzol.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

430. Naphthalin-1,6-dicarbonsäure.

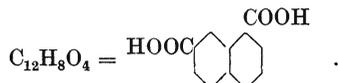


Nadeln, *F.* 310° (aus Eisessig oder Alkohol)^{1, 8}.

Nachweis. *Dimethylester*⁸. Nadelförmige Rosetten, *F.* 99° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

431. Naphthalin-1,7-dicarbonsäure.



Flocken, *F.* 265° (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig⁹.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

¹ FRÖSCHL, HARLASS: M. **59**, 288 (1932). ² MAYER, STIEGLITZ: B. **55**, 1841 (1922).

³ ROBINSON, THOMPSON: Soc. **1932**, 2018.

⁴ DARMSTAEDTER, WICHELHAUS: A. **152**, 309 (1869).

⁵ SCHOLL, NEUMANN: B. **55**, 121 (1922).

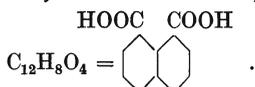
⁶ CLEVE: B. **25**, 2475 (1892). — WALDMANN: J. pr. (2) **127**, 198 (1930).

⁷ MORO: G. **26 I**, 92 (1896). — RADCLIFFE, SHORT: Soc. **1931**, 220.

⁸ DRP. 301079 (1917). — WEISSGERBER, KRUBER: B. **52**, 352 (1919).

⁹ RUZICKA, STOLL: Hel. **5**, 931 (1922). — TAGAKI: J. pharm. soc. Japan **1924**, 514.

432. Naphthalin-1, 8-dicarbonsäure, Naphthalsäure.



Nadeln (aus Alkohol)^{1, 2}. Geht bei 140—150° oder beim Lösen in konz. Salpetersäure in das Anhydrid über^{2, 3, 4}.

Nachweis. *Bariumsalz*^{1, 5} mit 1 H₂O. Blätter (aus Wasser).

*Anhydrid*⁵. Zentimeterlange Nadeln, *F.* 279° (korr.) aus Alkohol oder Salpetersäure 1,48.

Dimethylester^{2, 6}. Prismen, *F.* 102—103° (aus Alkohol).

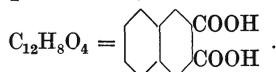
*Diäthylester*⁷. Monoklin-prismatische⁸ Blättchen, *F.* 59—60° (aus verd. Alkohol)⁹. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau⁹.

*Imid*⁵. Lange Nadeln, *F.* 300° (aus konz. Salpetersäure, verdünnter Lauge² oder Alkohol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert violett.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₁₂ H ₈ O ₄	M. G. 216
C	66,7%
H	3,7%

433. Naphthalin-2, 3-dicarbonsäure.



Spieße (aus Wasser), Säulen (aus Eisessig), *F.* 239—241° (u. Zers.)^{10, 11}. Bei 245—250° sublimiert das Anhydrid, das auch mit Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid erhalten wird¹².

Nachweis. *Kupfersalz*¹⁰. Grüne Spieße.

Anhydrid. Durch Sublimieren im Vakuum bei 240°^{10, 13} glänzende Nadelchen. Aus Eisessig rechteckige Täfelchen¹², *F.* 246°¹².

*Imid*¹². Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 270°. Mikroskopisch kleine Nadelchen, *F.* 275° (aus Chloroform + wenig Alkohol).

*Phenylimid*¹². Beim kurzen Kochen der Säure mit Anilin. Länglich rechteckige, silberglänzende Täfelchen, *F.* 277—278° (aus Chloroform durch Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

434. Naphthalin-2, 6-dicarbonsäure.



Kurze Nadeln, *F.* hoch über 300° (aus Alkohol durch Wasser oder aus konz. Schwefelsäure). Sublimierbar¹⁴.

Nachweis. *Calciumsalz*¹⁴ mit 3½ Wasser. Krystallines Pulver, fast unlöslich in Wasser.

¹ FRÖSCHL, HARLASS: M. **59**, 288 (1932). ² BEHR, VAN DORP: A. **172**, 267 (1874).

³ ODDO, MANUELLI: G. **26 II**, 483 (1896). ⁴ FRANCESCINI, RECCHI: G. **32 I**, 45 (1902).

⁵ BEHR, VAN DORP: A. **172**, 272 (1874). — JAUBERT: B. **28**, 360 (1895).

⁶ GRAEBE: A. **340**, 247 (1905). ⁷ ERRERA: G. **41 I**, 190 (1911).

⁸ RANFALDI: Atti Linc. (5) **15 I**, 722 (1906).

⁹ WISLICENUS, PENNDORF: B. **45**, 410 (1912).

¹⁰ FREUND, FLEISCHER: A. **399**, 215 (1913).

¹¹ WALDMANN: J. pr. (2) **128**, 152 (1930). 240°.

¹² WALDMANN: J. pr. (2) **128**, 152 (1930). — WALDMANN, MATHIOWETZ: B. **64**, 1716 (1931).

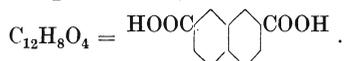
¹³ FREUND, FLEISCHER: A. **402**, 68 (1913). ¹⁴ EBERT, MERZ: B. **9**, 606 (1876).

*Dimethylester*¹. Tafeln², *F.* 191° (korr.) aus Methylalkohol.

*Diamid*¹. Krystallines Pulver, *F.* über 320° (aus Nitrobenzol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

435. Naphthalin-2, 7-dicarbonsäure.



Lange Spieße (aus Alkohol), feine Nadeln (aus konz. Schwefelsäure), *F.* über 300° (u. Zers.). Sublimierbar³.

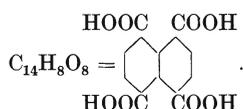
Nachweis. *Calciumsalz*³ mit 2 H₂O. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. *Dimethylester*¹. *F.* 135—136° (aus Methylalkohol).

*Diamid*¹. Krystallines Pulver, *F.* über 320° (aus Nitrobenzol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₁₂ H ₈ O ₄	M. G. 216
C	66,7%
H	3,7%

436. Naphthalintetracarbonsäure-1, 4, 5, 8.



Mikroskopisch kleine Spieße (aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure). Zeigt die Fluoresceinreaktion⁴.

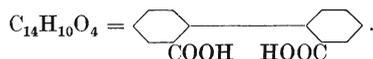
Nachweis. *Dianhydrid*^{4, 5}. Durch Erhitzen auf 140—150° oder durch Kochen mit Eisessig. Schön ausgebildete, glasglänzende Prismen (aus Salpetersäure 1,43 im Rohr bei 160°), Nadelchen (aus Eisessig). Sublimiert über 300°.

Dimid^{4, 5}. Flimmernde Kryställchen. Sublimiert über 270°. Färbt sich mit starker Lauge gelb, ohne in Lösung zu gehen. Beim Kochen mit ganz schwacher Natronlauge löst es sich. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz. Gelbe, seidenglänzende Nadeln.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₁₄ H ₈ O ₈	M. G. 304
C	55,3%
H	2,6%

437. Diphensäure.



Monoklin-prismatische Säulen⁶ oder Blättchen (aus Wasser)⁷. Sublimiert in Nadeln⁸. *F.* 228—229°⁷. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Wasser^{7, 8, 9}.

¹ KAUFLEDER, THIEN: B. **40**, 3258 (1907).

² HAWORTH, LETSKY, MAVIN: Soc. **1932**, 1784. ³ EBERT, MERZ: B. **9**, 604 (1876).

⁴ FREUND, FLEISCHER: A. **399**, 224 (1913); **402**, 74 (1913).

⁵ BAMBERGER, PHILIP: A. **240**, 182 (1887).

⁶ BODEWIG, HOWE: J. **1879**, 727.

⁷ SCHULTZ: A. **203**, 97 (1880). — VORLÄNDER, MEYER: A. **320**, 138 (1902).

⁸ FITTIG, OSTERMAYER: A. **166**, 365 (1873).

⁹ KNOX, RICHARDS: Soc. **115**, 516 (1919).

Nachweis. *Anhydrid*^{1, 2, 3}. Lange Nadeln oder Säulen, *F.* 217° (korr.) aus Eisessig.

Dimethylester. Monoklin-prismatische⁴, harte Tafeln oder Prismen (aus Methylalkohol), *F.* 73—74°⁵.

*Diäthylester*⁶. Würfel, *F.* 42° (aus Alkohol).

Dichlorid^{1, 2}. *F.* 93—94° (aus Benzol). Destillierbar.

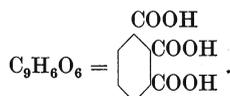
*Diamid*³. Hexagonale Tafeln, *F.* 212° (aus Wasser).

*Imid*³. Glasglänzende Nadeln, *F.* 217—218° (aus abs. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₁₄ H ₁₀ O ₄ M. G. 242	
C	69,4%
H	4,1%

438. Hemimellitsäure.



Tafeln oder Würfel mit 2 H₂O (aus Wasser, Äther oder starker Salzsäure)^{7, 8}. Das Wasser entweicht bei 100°⁷. *F.* 197° (u. Zers.)⁸.

Nachweis. *Monokaliumsalz* mit 2 H₂O. Blättchen. Aus der wässrigen Lösung mit Chlorkalium (Unterschied von Phthalsäure)^{7, 9}. Kann mit Salzsäure ausgesalzen werden¹⁰.

Dimethylester-1, 3^{7, 11}. Nadeln, *F.* 148—150° (aus Wasser).

Trimethylester^{7, 11, 12}. Nadeln, *F.* 101—102° (aus Methylalkohol oder Chloroform)¹³.

*Triäthylester*¹⁴. *F.* 39° (aus Äther oder Alkohol).

*Anhydridcarbonsäure*¹⁰. Beim Erhitzen der Säure auf 200°. *F.* 196°. Beim Kochen mit Alkoholen entstehen die Monoester.

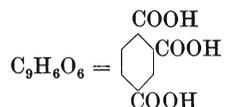
Monomethylester. Nadeln, *F.* 203—205° (u. Zers.) aus Wasser.

Monoäthylester. Nadeln, *F.* 175° (u. Zers.) aus Wasser.

Imidcarbonsäure. Nadeln, *F.* 247° (korr.) aus Wasser. Calciumsalz + 1½ H₂O Blättchen (aus Wasser).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

439. Trimellitsäure.



Zu Warzen vereinigte Nadeln (aus Wasser)¹⁵, Krystalle (aus Eisessig, verd. Alkohol¹⁶ oder Aceton-Benzol), *F.* 228°¹⁷, im geschlossenen Röhrchen 229—234°¹⁸.

¹ ANSCHÜTZ: B. **10**, 326, 1884 (1877).

³ WEGERHOFF: A. **252**, 22 (1889).

⁵ SCHULTZ: A. **203**, 97 (1880). — VORLÄNDER, MEYER: A. **320**, 138 (1902).

⁶ HUMMEL: A. **193**, 128 (1879). ⁷ GRAEBE, LEONHARDT: A. **290**, 218 (1895).

⁸ DZIEWOŃSKI: B. **46**, 2161 (1913). ⁹ VESELÝ, KAPP: Coll. trav. Tschéc. **3**, 448 (1931).

¹⁰ GRAEBE, BOSSEL: A. **290**, 211 (1895).

¹² V. MEYER: B. **29**, 1401 (1896). — R. MEYER, WESCHE: B. **50**, 453 (1917).

¹³ RUZICKA, DE GRAAFF, HOSKING: Hel. **14**, 233 (1931).

¹⁴ EPHRAIM: B. **31**, 2084 (1898). ¹⁵ BAEYER: A. Spl. **7**, 41 (1870).

¹⁶ FREUND, FLEISCHER: A. **373**, 321 (1910).

¹⁷ RUZICKA, DE GRAAFF, HOSKING: Hel. **14**, 237 (1931).

¹⁸ AUSPITZER: M. **31**, 1264 (1910).

² GRAEBE, AUBIN: A. **247**, 260 (1889).

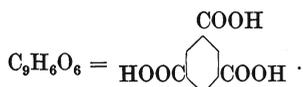
⁴ CALDERON: J. **1881**, 842.

¹¹ HANS MEYER: M. **25**, 1207 (1904).

Nachweis. *Anhydridcarbonsäure*¹. *F.* 167—169° (im evakuierten Röhrechen).
*Imidcarbonsäure*¹. Durch Eindampfen der Anhydridcarbonsäure mit 12proz. Ammoniak und Sublimieren (12 mm, 285—330°), *F.* 266—268° (im evakuierten Röhrechen).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise².

440. Trimesinsäure.



Kochsalzähnliche Prismen³ mit 1 H₂O⁴ (aus Wasser), haarfeine Nadeln (aus Äther)⁵, *F.* 360°⁶ (bei raschem Erhitzen), 380° (korr.)⁷. Sublimierbar⁸.

Nachweis. *Trimethylester*^{6, 8}. Feine, seidenglänzende Nadeln, *F.* 144° (aus Methylalkohol).

Triäthylester^{5, 6, 9}. Lange, glänzende, hexagonale Prismen oder Nadeln, *F.* 133,5—134,5° (aus Alkohol).

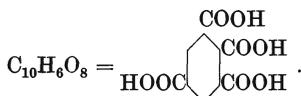
Anilinsalz und *Phenylhydrazinsalz* bilden charakteristische, feine Nadeln [PECHMANN: A. 264, 296 (1891)].

*Trisbenzylhydrazid*¹⁰ mit 1 H₂O, *F.* 224° (aus Essigsäure).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₉ H ₆ O ₆	M. G. 210
C	51,4%
H	2,9%

441. Prehnitsäure.



Sehr große, undeutlich ausgebildete, prehnitähnliche Prismen mit 2 H₂O, das oberhalb 100° entweicht (aus Wasser)¹¹. Wasserfreie Prismen (aus Wasser durch Salpetersäure), *F.* 262° (nach vorherigem Erweichen)¹².

Nachweis. *Saures Kaliumsalz*¹³. Aus dem Neutralsalz mit Essigsäure. Große, strahlige Drusen.

*Bariumsalz*¹⁴. Nadeln oder Prismen. Schwer löslich.

Anhydridcarbonsäure^{11, 15}. Beim Destillieren der Säure. Erstarrt zu salmiakähnlichen Kristallen, *F.* 239°.

*Dimethylester*¹⁶. Mit Methylalkohol und Salzsäure. *F.* 176—177° (aus Äther). Silbersalz Ag = 43,6%.

*Triäthylester*¹⁷. Nadelbüschel, *F.* 108—110° (aus Benzol-Petroläther).

¹ SPÄTH, KUFFNER: B. 64, 375 (1931).

² WEGSCHEIDER, PERDANNER, AUSPITZER: M. 31, 1260 (1910).

³ OST: J. pr. (2) 15, 313 (1877).

⁴ GASTALDI, CHERCHI: G. 45 II, 270 (1915).

⁵ REFORMATSKI: Russ. 30, 285 (1898).

⁶ SCHORGER: Am. soc. 39, 2677 (1917).

⁷ ULLMANN, UZBACHIAN: B. 36, 1799 (1903).

⁸ PIUTTI: B. 20, 539 (1887). — PECHMANN: A. 264, 296 (1891).

⁹ FITTIG, FURTENBACH: A. 147, 309 (1868). — WISLICENUS, WRANGELL: A. 381, 372 (1911).

¹⁰ CURTIUS: J. pr. (2) 91, 88 (1915).

¹¹ BAEYER: A. 166, 328 (1873).

¹² FREUND, FLEISCHER: A. 411, 34 (1916).

¹³ THÖL: B. 21, 908 (1888). — BAMFORD, SIMONSEN: Soc. 97, 1907 (1910).

¹⁴ DOEBNER: A. 311, 145 (1900).

¹⁵ BAMFORD, SIMONSEN: Soc. 97, 1907 (1910).

¹⁶ V. MEYER, SUDBOROUGH: B. 27, 1591 (1894).

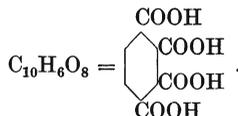
¹⁷ BAMFORD, SIMONSEN: Soc. 97, 1908 (1910).

Tetramethylester^{1, 2}. Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl. Kurze, starke Nadeln, *F.* 108—109° (aus Methylalkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise³.

$C_{10}H_6O_8$	M. G. 254
C	47,2%
H	2,3%

442. Mellophansäure.



Prismen (aus Salzsäure² oder starker Salpetersäure^{4, 5}), *F.* 241° (u. Zers.)⁵. Leicht löslich nur in Wasser und Aceton².

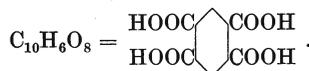
Nachweis. *Calciumsalz*⁴. In der Hitze flockiger Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst.

Dianhydrid^{4, 6}. *F.* 238°.

*Tetramethylester*². Nadeln, *F.* 133—135° (aus Methylalkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise².

443. Pyromellitsäure.



Triklone, glasglänzende Prismen oder Tafeln mit 2 H₂O (aus Wasser)⁷, *F.* (wasserfrei) 273—275°⁸.

Nachweis. *Dianhydrid*^{9, 10, 11}. Beim Schmelzen der Säure. *F.* 286°. Gibt mit Dimethylanilin rote, mit Anthracen dunkelrote Lösung¹².

*Tetramethylester*¹³. Blätter, *F.* 143° (aus Alkohol oder Äther), *Kp.*_{0,2} 160—180°. Destillierbar.

Tetraäthylester^{6, 10}, Platte Nadeln, *F.* 53° (aus Alkohol). Sublimierbar.

*Tetraphenylester*¹⁴. Feine Nadeln, *F.* 179,5° (aus Eisessig).

*Dinaphthylimid*¹⁴. *F.* 431° (aus Tetralin).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$C_{10}H_6O_8$	M. G. 254
C	47,2%
H	2,3%

¹ BAEYER: A. **166**, 328 (1873) ² BAMFORD, SIMONSEN: Soc. **97**, 1907 (1910).

³ THÖL: B. **21**, 908 (1888). — BAMFORD, SIMONSEN: Soc. **97**, 1907 (1910).

⁴ BAEYER: A. **166**, 325 (1873).

⁵ FREUND, FLEISCHER: A. **411**, 14, 24 (1916).

⁶ JACOBSEN: B. **17**, 2518 (1884).

⁷ NAUMANN: J. pr. (1) **52**, 433 (1851). — WOLFF: A. **322**, 389 (1902).

⁸ FEIST: B. **44**, 137 (1911). 275°. — HANS MEYER, STEINER: M. **35**, 392 (1914). — PHILIPPI, THELEN: Org. Synth. **10**, 90 (1930).

⁹ ERDMANN: J. pr. (1) **52**, 433 (1851).

¹⁰ BAEYER: A. Spl. **7**, 36 (1876).

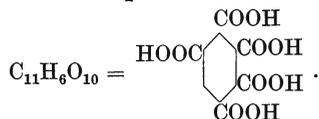
¹¹ WOLFF: A. **322**, 390 (1902).

¹² HANS MEYER, RAUDNITZ: B. **63**, 2017 (1930).

¹³ BAEYER: A. **166**, 339 (1873). — V. MEYER, SUDBOROUGH: B. **27**, 1589 (1894). — FEIST: B. **44**, 138 (1911). — SPÄTH, WESSELY, KORNFELD: B. **65**, 1547 (1932).

¹⁴ SEKA, SEDLATSHECK, PREISSECKER: M. **57**, 86 (1931).

444. Benzolpentacarbonsäure.



Blättchen (aus Salpetersäure)¹, rhombische², strahlenförmig angeordnete Nadeln mit 5 H₂O³ (aus Wasser)⁴, *F.* (wasserfrei) 238^o_{1, 2}. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 240—250° (Dianhydridbildung) und liefert bei 270—300° Pyromellitsäure⁵.

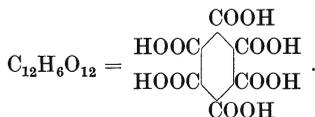
Nachweis. *Pentamethylester*⁶. *F.* 150,5°, *Kp.*_{0,1} 205° (Bad) (aus Äther).

*Trikaliumsalz*⁵ mit 4 H₂O Tafeln (aus Wasser).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise⁵.

C ₁₁ H ₆ O ₁₀	M. G. 298
C	44,3%
H	2,0%

445. Mellitsäure.



Seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol)⁷, schöne Nadeln (aus Salpetersäure 1,3—1,4)⁸, *F.* (im geschlossenen Röhrchen) 288^o_{7, 8}. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol⁹, ziemlich schwer in Salpetersäure⁸.

Nachweis. *Ammoniumsalz* (NH₄)₆C₁₂O₁₂ + 9 H₂O^{8, 10, 11}. Große, rhombische Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Zur Isolierung und Reinigung der Mellitsäure geeignet.

Reinigung über das Kupfersalz: HANS MEYER, RAUDNITZ: B. **63**, 2013 (1930).

*Chlorid*¹². Prismatische Krystalle, *F.* 190° (aus Äther oder Benzol). Sublimiert bei 240° in Blättchen.

*Hexamethylester*¹³. Nadeln, *F.* 187—188° (aus verd. Alkohol oder Aceton).

*Hexaäthylester*¹⁴. Rautenförmige Krystalle, *F.* 72,5—73° (aus Alkohol durch Wasser).

Trianhydrid^{8, 10}. Durch 4stündiges Kochen der Mellitsäure mit Essigsäureanhydrid. Diamantglänzende Kryställchen. Unschmelzbar. Im Hochvakuum sublimierbar. Gibt beim Erhitzen mit *Naphthalin* und *Reten* carminrote, mit *Benzophenon* smaragdgrüne, mit *Phenanthren* blauviolette Schmelze. Färbt *Dimethylanilin* dunkelblau, *Chinolin violett* usw.

¹ FREUND, FLEISCHER: A. **414**, 9 (1918).

² WYROUBOW: C. r. **132**, 1341 (1901).

³ WOLFF: A. **322**, 387 (1902).

⁴ VERNEUIL: Bull. (3) **11**, 123 (1894).

⁵ WOLFF: A. **322**, 389 (1902).

⁶ SPÄTH, WESSELY, KORNFELD: B. **65**, 1549 (1932).

⁷ MICHAEL: B. **28**, 1631 (1895).

⁸ HANS MEYER, STEINER: M. **35**, 486 (1914).

⁹ WÖHLER: A. Phys. **7**, 326 (1826) — A. **37**, 265 (1841).

¹⁰ HANS MEYER, RAUDNITZ: B. **63**, 2017 (1930).

¹¹ ROSE: A. Ph. **7**, 335 (1826). — SCHWARZ: A. **66**, 47 (1848).

¹² CLAUS: B. **10**, 56 (1877).

¹³ V. PECHMANN: B. **31**, 502 (1898). — HANS MEYER: M. **25**, 1211 (1904).

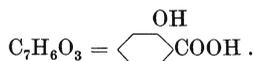
¹⁴ KRAUT, BUSSE: Arch. **160**, 218 (1862) — A. **177**, 273 (1875).

Man kann auch einfacher Mellitsäure selbst mit dem Reagens und Essigsäureanhydrid erhitzen¹.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise^{1, 2}.

$C_{12}H_6O_{12}$	M. G. 342
C	42,1%
H	1,7%

446. Salicylsäure.



Monoklin-prismatische Säulen³ (aus Alkohol), feine Nadeln (aus Wasser), *F.* 159°⁴. Sublimiert unterhalb des Schmelzpunktes⁵. Mit Wasserdampf flüchtig⁶. Leicht Löslich in Chloroform (Unterschied von den Isomeren)⁷. Hat süßlichen, den Schlund reizenden Geschmack⁸.

Prüfung. D.A.B. VI, 29 (1926).

Nachweis. Gibt mit *Ferrisalzen*⁹ in wässriger, alkoholischer und Pyridinlösung charakteristische Violettärfärbung. Die Reaktion ist viel schwächer in Aceton und Äther, versagt in Benzol und Chloroform¹⁰. Gegenwart von Säuren, Alkalien, neutralen Phosphaten, Oxalaten, Citraten beeinträchtigt oder verhindert die Reaktion¹¹.

Man benutzt am besten 1—2 Tropfen 0,5proz. Eisenchlorid. Die Reaktion ist noch positiv mit 10 ccm 1 : 400000 und 25 ccm 1 : 900000.

Wo die Reaktion nicht anwendbar ist, kann die Untersuchung mit *Quarzschecksilberlicht* nützlich sein (blauviolette Fluoreszenz)¹².

*Acetylsalicylsäure, Aspirin*¹³. Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Benzol). Sublimat (bei 100—120°) 4seitige monokline Tafeln, oft etwas eingebogen¹⁴. Bestimmung¹⁵ durch Titration mit Lackmus oder Phenolphthalein sowie durch Verseifen (von 1 g mit 0,5 Natriumhydroxyd und 2 ccm Wasser) in gelinder

¹ HANS MEYER, RAUDNITZ: B. **63**, 2013 (1930).

² HANS MEYER, STEINER: M. **35**, 486 (1914).

³ MARIIGNAC: J. **1855**, 484. — NEGRI: G. **26 I**, 64 (1896).

⁴ REISSERT: B. **23**, 2244 (1890).

⁵ DRP. 62276 (1892).

⁶ RAUERT: B. **8**, 537 (1875).

⁷ KOLBE: J. pr. (2) **8**, 336 (1878); **10**, 102 (1874). — OST: J. pr. (2) **11**, 388 (1875).

⁸ PIRIA: A. **30**, 165 (1839).

⁹ GERHARD: A. **45**, 24 (1842). — DOLLFUSS: J. pr. (1) **60**, 256 (1853). — ROBINET: C. r. **84**, 1321 (1877). — ALMÉN: Arch. **210**, 56 (1877). — PAGLIANI: G. **9**, 23 (1879). — SPICA: G. **25 I**, 208 (1895). — SILVA: Bull. (3) **25**, 728 (1901). — MERL: Z. anal. **45**, 352 (1906).

¹⁰ TRAUBE: B. **31**, 1567 (1898).

¹¹ PAGLIANI: B. **12**, 385 (1879). — FREHAC: Ch. Ztg. Rep. 261 (1887). — HANTZSCH, SINGER: B. **30**, 318 (1897). — LANGKOPF: Ph. Z. H. **41**, 336, 411 (1900). — GEROCK: Ph. Z. H. **41**, 453 (1900). — EDWARDSSON: Svensk farm. Tidskr. **33**, 557 (1929). — Über das Wesen der Reaktion: HOPFGARTNER: M. **29**, 689 (1908). — WEINLAND, HERZ: A. **400**, 219 (1913).

¹² HOFFMANN: Dansk Tidskr. farm. **3**, 81 (1929). — EDWARDSSON: Svensk farm. Tidskr. **33**, 557 (1929).

¹³ REYCHLER: Bull. soc. ch. Belg. **21**, 428 (1907). — Krystallographische Konstanten: NIIMI: Z. Kr. **79**, 532 (1931).

¹⁴ Indices 1,551, 1,573, 1,653. Auslöschung gerade zur Längskante. Optisch negativ. MAYRHOFER: Pharm. Mon. **5**, 85 (1926). — HAAS: Emich-F. 109 (1930). — EDER, HAAS: Emich-F. 76 (1930).

¹⁵ LAMI: Boll. chim. farm. **46**, 825 (1907). — KOLTHOFF: Maßanalyse II, 195 (1928).

Wärme¹, Bestimmung der Salicylsäure und der Acetylzahl. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge = 18,0 mg Acetylsalicylsäure (Säurezahl).

*Phenacylester*². *F.* 110° (aus verd. Alkohol).

*p-Phenylphenacylester*³. *F.* 148° (bei 100° getrocknet) aus 95proz. Alkohol.

*p-Bromphenacylester*⁴. *F.* 140° (aus verd. Alkohol).

*p-Nitrobenzylester*⁵. *F.* 96,3°. Viel schwerer löslich in 63proz. Alkohol als das Reagens (*F.* 99°), Mischungs-*F.* 93°.

Bestimmung durch Titration⁶ gelingt gleich gut mit Phenolphthalein, Helianthin, Poirrierblau und Kongorot.

Nach KOPPESCHAAR, FREYER⁷. In die erforderliche Menge des Reagens ($\frac{n}{10}$ -KBrO₃ + NaBr, mit 300 ccm Wasser verdünnt und mit 30 ccm Salzsäure 1,10 versetzt) läßt man unter Umrühren die etwa 1proz. Lösung der Probe einfließen. Man läßt etwa $\frac{3}{4}$ Stunde im Dunkeln stehen (unter zeitweisem Umrühren), fügt dann 30—40 ccm 10proz. Jodkalium zu und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat. Stärke erst gegen Ende der Titration zusetzen.

Nach MESSINGER, VORTMANN⁸. Für genaue Bestimmungen unbrauchbar.

Nach ROSENTHALER⁹. Man bringt die wässrige Lösung mit Bromwasser auf 100 ccm, schüttelt bis zur Klärung, filtriert, treibt das Brom durch einen Luftstrom aus und titriert einen aliquoten Teil mit $\frac{n}{10}$ -Lauge und Methylrot. Blinde Probe! 1 ccm Lauge = 3,451 mg Salicylsäure.

Bestimmung neben *Benzoessäure*^{10, 11}. Man behandelt mit Bromwasser, filtriert die Dibromsalicylsäure ab, macht sodaalkalisch, konzentriert, säuert an und extrahiert die Benzoessäure mit Chloroform.

Trennung von Saligenin und Salicylaldehyd: BERG, GRIMMER, MÜLLER: Ch. Ztg. 55, 975 (1931).

Mikrochemischer Nachweis¹². Brechungsindices 1,55, 175. Schiefe Auslöschung (etwa 38°). Aus den Salzen ausgeschieden gewöhnlich zuerst Nadelbüschel, dann daraus kurze, dicke, rechtwinklige Prismen.

Mikrobestimmung. FRIEDRICHSEN: Arch. Path. 80, 238 (1854).

C ₇ H ₆ O ₃	M. G. 138
C	60,9%
H	4,3%

¹ Oder 5 Minuten langes Kochen mit Alkohol und $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

² RATHER, REID: Am. soc. 41, 83 (1919).

³ DRAKE, SWEENEY: Am. soc. 54, 2060 (1932).

⁴ JUDEFIND, REID: Am. soc. 42, 1055 (1920).

⁵ LYMAN, REID: Am. soc. 39, 701 (1917).

⁶ ENGEL: A. ch. (6) 8, 573 (1886). — WALKER, WOOD: Soc. 73, 619 (1898). — IMBERT, ASTRUC: C. r. 130, 36 (1900).

⁷ KOPPESCHAAR: Z. anal. 15, 243 (1876). — FREYER: Ch. Ztg. 20, 820 (1896). — FRESENIUS, GRÜNHUT: Z. anal. 38, 298 (1899). — KOLTHOFF: Ph. Week. 58, 699 (1921). — FRANCIS, HILL: Am. soc. 46, 2498 (1924). — SCHULEK, KERÉNYI: Z. anal. 88, 408 (1932). — KOLTHOFF: Ph. Week. 69, 1159 (1932). Bestimmung wie bei Phenol.

⁸ KOPPESCHAR FREYER: B. 23, 2755 (1890). — FRESENIUS, GRÜNHUT: Z. anal. 381, 295 (1890) — J. pr. (2) 61, 237 (1900). — BOUGAULT: C. r. 146, 1403 (1908). — SEIDELL: Am. soc. 31, 1171 (1909). — GARDNER, HODGSON: Soc. 95, 1824 (1909). — Gravimetrisch: EVANS: J. Am. pharm. ass. 12, 225 (1923). — GESELL: J. Am. pharm. ass. 12, 228 (1923). — PAUL: J. ass. agr. chem. 8, 25 (1924).

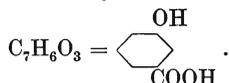
⁹ ROSENTHALER: Pharm. acta Hel. 6, 209 (1931).

¹⁰ SCHAAP: Ch. News 66, 42 (1892).

¹¹ Siehe dazu BRODSKY, PERELMANN: Ph. Z. H. 73, 725, 741 (1932).

¹² STEINMETZ: Z. Kr. 53, 470 (1914). — EMICH: Mikrochemie 1926, 246.

447. m-Oxybenzoesäure.



Rhombische Täfelchen oder Prismen (aus Alkohol)¹, Nadeln (aus Wasser), *F.* 200,8°². Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid³. Sublimierbar. Schmeckt süß⁴.

Nachweis. *Amid*⁵. Blättchen, *F.* 170,5° (korr.) aus Wasser. Schmeckt bitter⁶.

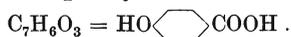
3-Nitrobenzoyl-m-oxybenzoesäure. Nadeln, *F.* 241° (aus Alkohol)⁷.

*p-Nitrobenzylester*⁸. *F.* 106,1° (aus 63proz. Alkohol).

*Methylester*⁹. Nadeln, *F.* 71,5° (aus Benzol + Petroläther). Gibt (im Gegensatz zu den isomeren Estern) beim Kochen mit Anilin keine Methylaniline¹⁰.

Bestimmung durch *Titration* mit Lauge und Phenolphthalein oder mit Barythydrat und Kongorot¹¹.

448. p-Oxybenzoesäure.



Wasserfreie Prismen (aus Xylol + abs. Alkohol, Aceton, Äthylacetat oder Tetrachlorkohlenstoff)¹², monoklin-prismatische¹³ Tafeln mit 1 H₂O¹⁴ (aus Wasser, Äther, besonders gut aus verd. Alkohol¹⁵ oder Aceton-Alkohol¹⁶), *F.* 213°¹². Das Wasser entweicht über konz. Schwefelsäure und bei 100°¹⁷. Sehr wenig löslich in Chloroform (Trennung von Salicylsäure)¹⁷. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff (Trennung von Benzoesäure)⁸.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid*¹⁴ gelber, im Überschuß des Reagens löslicher Niederschlag.

*Methylester*¹⁸. Sternförmig verwachsene Nadeln (aus verd. Alkohol), *F.* 131°. Große, monokline Tafeln (aus abs. Alkohol oder Methylalkohol). Gibt beim Kochen mit Anilin Dimethylanilin¹⁰. Acetylderivat feine, verzilzte Nadeln, *F.* 85° (aus verd. Alkohol). Benzoylderivat feine Nadeln, *F.* 135° (aus Alkohol).

*Äthylester*¹⁹. *F.* 116° (aus Wasser). Benzoylderivat *F.* 94° (aus Äther)²⁰.

*Phenylester*²¹. Tafeln, *F.* 176° (aus Chloroform).

*p-Nitrobenzylester*⁸. *F.* 198,5° (aus 95proz. Alkohol).

*Amid*¹⁹. Nadeln mit 1½ H₂O (aus Wasser), *F.* 162° (bei 100° getrocknet).

*p-Phenylphenacylester*²². *F.* 240° (aus Aceton).

¹ JAEGER: Z. Kr. **42**, 244 (1907). — FLASCHNER, RANKIN: M. **31**, 37 (1910).

² OFFERMANN: A. **280**, 7 (1894).

³ GERLAND: A. **91**, 189 (1854).

⁴ BARTH: A. **148**, 34 (1868).

⁵ REMSEN, REID: Am. soc. **21**, 290 (1899).

⁶ GRIESS: Z. **1866**, 1.

⁷ FRANCIS, NIERENSTEIN: A. **382**, 196 (1911).

⁸ LYMAN, REID: Am. soc. **39**, 710 (1917).

⁹ WEGSCHEIDER, BITTNER: M. **21**, 651 (1900). — BAEYER, VILLIGER: B. **35**, 3026 (1902).

¹⁰ TINGLE: Am. **25**, 148 (1901).

¹¹ WALKER, WOOD: Soc. **73**, 621 (1898)

¹² STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN: J. pr. (2) **40**, 130 (1889). — WEINLAND, HERZ: A. **400**, 233, 259 (1913). — WILLSTÄTTER, MIEG: A. **408**, 76 (1915).

¹³ SCACCHI: G. **32 II**, 7 (1902).

¹⁴ SAIZEW: A. **127**, 129 (1863). — BARTH: A. **152**, 96 (1869). — GOLDSCHMIEDT, ZERNER: M. **21**, 470 (1910).

¹⁵ HARTMANN: J. pr. (2) **16**, 42 (1877).

¹⁶ PIUTTI, COMMANDUCCI: G. **32 II**, 6 (1902).

¹⁷ KOLBE: J. pr. (2) **10**, 98 (1874).

¹⁸ HOESSLE: J. pr. (2) **49**, 501 (1894).

¹⁹ HARTMANN: J. pr. (2) **16**, 49 (1877).

²⁰ LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN: B. **41**, 3364 (1908).

²¹ KLEPL: J. pr. (2) **28**, 214 (1883). — DRP. 46756 (1889).

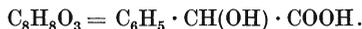
²² DRAKE, SWEENEY: Am. soc. **54**, 2060 (1932).

Bestimmung durch *Titration* als einbasische Säure mit Phenolphthalein, Lackmus, Kongorot¹. Als zweibasische Säure mit Poirrierblau².

Als „*Tribromphenolbrom*“: AUTENRIETH, BEUTEL: Arch. **248**, 122 (1910).

C ₇ H ₆ O ₃	M. G. 138
C	60,9%
H	4,3%

449. Mandelsäure.



Rhombische Tafeln (aus Wasser)³, *F.* 120,5° (korr.)⁴.

Nachweis. Bei 2maligem Versetzen der wässrigen Lösung mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure entsteht am Boden des Gefäßes violette Färbung, die allmählich in Braun übergeht, während Benzaldehydgeruch auftritt⁵.

*Silbersalz*⁶. Lange Tafeln (aus Wasser).

*Wismutsalz*⁷. *F.* 210—215° (u. Zers.). Fast unlöslich.

*Methylester*⁸. Blättchen, *F.* 58° (aus Benzol + Ligroin). Riecht in der Wärme sehr angenehm.

*Äthylester*⁹. Nadeln, *F.* 37° (aus Petroläther).

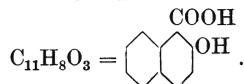
*Amid*¹⁰. Blättchen (aus Benzol), Tafeln (aus Alkohol), *F.* 133—134°.

*Carbomethoxymandelsäure*⁴. *F.* 118—119° (korr.) aus Essigester + Ligroin.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₈ H ₈ O ₃	M. G. 152
C	63,2%
H	5,2%

450. 2-Oxynaphthoesäure-1.



Nadeln (aus verd. Alkohol), *F.* 156—157° (bei raschem Erhitzen)¹¹.

Nachweis. Die alkoholische Lösung wird durch *Eisenchlorid* dunkelblau gefärbt¹².

Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in Kohlendioxyd und β -Naphthol^{11, 13}.

Methylester^{12, 14}. *F.* 80° (aus Methylalkohol).

*Methoxynaphthoesäure*¹⁵. Prismen, *F.* 176° (u. Zers.) aus Alkohol. *Methylester*¹⁶ *F.* 52° (aus Alkohol durch Wasser).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

¹ ENGEL: C. r. **102**, 264 (1886). — WALKER, WOOD: Soc. **73**, 622 (1898).

² IMBERT, ASTRUC: C. r. **130**, 36 (1900).

³ HEUSSER: J. **1855**, 481.

⁴ RIMBACH: B. **32**, 2388 (1899). — E. FISCHER, FISCHER: B. **46**, 2661 (1913).

⁵ OECHSNER, DE CONINCK: C. r. **136**, 1470 (1903).

⁶ ZININ: Z. **1868**, 71.

⁷ VANINO, MUSSGNUG: Arch. **257**, 268 (1919).

⁸ ACREE: B. **37**, 2767 (1904).

⁹ MCKENZIE: Soc. **75**, 755 (1899).

¹⁰ MICHAEL, JEANPRÉTRE: B. **25**, 1683 (1892).

¹¹ SCHMITT, BURKARD: B. **20**, 2701 (1887).

¹² TILMSTRA, EGGINK: B. **39**, 16 (1906).

¹³ KAUFFMANN: B. **15**, 806 (1882).

¹⁴ HANS MEYER: M. **22**, 790 (1901).

¹⁵ ROUSSET: Bull. (3) **17**, 311 (1897). — BODROUX: Bull. (3) **31**, 32 (1904).

¹⁶ WERNER, SEYBOLD: B. **37**, 3661 (1904).

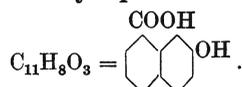
Nachweis. Mit *Eisenchlorid* in wässriger Lösung violetter Niederschlag¹.
*Äthylester*². *F.* 73°.

Acetoxynaphthoesäure^{3,4}. *F.* 202—203°.

*Methoxynaphthoesäure*⁴. Dicke, glänzende Tafeln, *F.* 227—228,5° (aus 95proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

454. 6-Oxynaphthoesäure-1.



Feine, seidenglänzende Nadeln, *F.* 208—209° (aus Wasser)⁵.

Nachweis. Die wässrige Lösung gibt mit *Eisenchlorid* dunkelbraune Färbung⁵.

Die verdünnte wässrig-alkoholische Lösung des Natriumsalzes fluoresciert grün⁵.

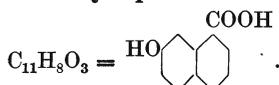
*Acetylderivat*⁵. Nadeln, *F.* 209—210° (aus verd. Alkohol).

*Anilid*⁵. Kurze, glitzernde Nadeln, *F.* 193—194° (aus Essigsäure).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$C_{11}H_8O_3$	M. G. 188
C	70,2%
H	4,2%

455. 7-Oxynaphthoesäure-1.



Feine Nadeln, *F.* 257° (aus Wasser oder Alkohol, dann Eisessig)^{6,7}.

Nachweis. Eisenchloridreaktion und Fluorescenz des Natriumsalzes wie bei der 6, 1-Säure⁶.

*Acetylderivat*⁶. Lange Nadeln, *F.* 221—222° (aus verd. Alkohol).

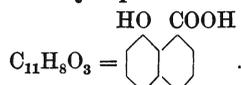
*Anilid*⁶. Kleine Nadeln, *F.* 209—210° (aus Essigsäure).

*Methyläther*⁷. Nadeln, *F.* 167,5° (aus Ligroin).

*Benzoylderivat*⁷. Nadeln, *F.* 194° (aus Benzol oder Alkohol).

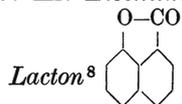
Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

456. 8-Oxynaphthoesäure-1.



Kleine, schwach grünlichgelbe Nadeln, *F.* 169°⁸ (aus Äther).

Nachweis⁸. *Calciumsalz* mit 3 H₂O. Zu Tafeln vereinigte Nadeln (aus Wasser). Gibt mit *Eisenchlorid* violetten Niederschlag.



*Lacton*⁸. Lange Nadeln, *F.* 108° (aus Alkohol). Harte Tafeln (aus Äther). Sublimiert in feinen Nadeln.

¹ BATTERSHALL: A. **168**, 144 (1873).

² FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL: Mitt. Techn. Gew. Wien (2) **8**, 316 (1899).

³ ROYLE, SCHEDLER: Soc. **123**, 1642 (1923). ⁴ FUSON: Am. soc. **46**, 2787 (1924).

⁵ ROYLE, SCHEDLER: Soc. **123**, 1645 (1923). — DRP. 413836 (1925).

⁶ ROYLE, SCHEDLER: Soc. **123**, 1645 (1923).

⁷ DZIEWOŃSKI, GALITZERÓWNA, KOCWA: Bull. Intern. Ac. Krakau **1926**, 209.

⁸ EKSTRAND: J. pr. (2) **38**, 278 (1888).

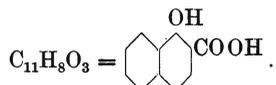
*Chlorlacton*¹. Gelblichweiße Nadeln, *F.* 184—185° (aus Eisessig).

*Bromlacton*¹. Feine, weiße Nadeln, *F.* 192° (aus Eisessig).

*Nitrolacton*¹. Feine, gelbe Nadeln, *F.* 242° (aus Eisessig).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

457. 1-Oxynaphthoesäure-2.



Nadeln, *F.* 191—192°² (aus Alkohol oder Äther)³. Gegen kochendes Wasser nicht beständig⁴.

Nachweis. Die wässrige Lösung wird durch *Eisenchlorid* grünlichblau gefärbt⁴.

*Methylester*⁴. Tafeln, *F.* 78° (aus Methylalkohol).

*Äthylester*⁴. *F.* 49° (aus Alkohol). Benzoylderivat *F.* 51°⁵.

*Phenylester*⁶. *F.* 96°.

*Naphthylester*⁶. *F.* 138°.

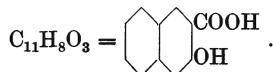
*Chlorid*⁷. Gelbe Nadeln, *F.* 85—86° (aus Petroläther).

*Amid*⁷. Nadeln, *F.* 202° (aus Methylalkohol).

*Methoxynaphthoesäure*⁸. Nadeln, *F.* 127° (aus verd. Alkohol). Silbersalz, Nadeln (aus Wasser).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

458. 3-Oxynaphthoesäure-2.



Gelbe Blättchen, *F.* 222—223° (aus Wasser, Aceton, Eisessig oder Alkohol)^{9, 10}.

Nachweis. Die wässrige Lösung wird durch *Eisenchlorid* blau gefärbt⁹.

Methylester^{11, 12}. Schwach gelbe Nadeln, *F.* 73—74° (aus verd. Methylalkohol). Acetylderivat seidenglänzende Nadeln, *F.* 101° (aus Essigsäure)¹³.

*Äthylester*¹⁴. Nadelchen, *F.* 85° (aus Eisessig). Acetylderivat monoklin-prismatische Tafeln oder Prismen, *F.* 82—83°. Benzoylderivat *F.* 98°^{5, 14, 15}.

*Phenylester*¹⁶. Blätter, *F.* 128—129° (aus Alkohol + Wasser). Acetylderivat, *F.* 186° (aus Essigester).

Chlorid^{10, 11, 17}. Citronengelbe, prismatische Krystalle, *F.* 99° (aus Hexan).

Amid^{11, 17}. Gelbe Nadeln, *F.* 217—218° (aus Eisessig oder Alkohol).

Anilid^{14, 17}. Perlmutterglänzende Blättchen, *F.* 243—244° (aus Eisessig).

Acetoxynaphthoesäure^{5, 10}. Farblose Nadeln, *F.* 184—186° (aus Alkohol).

¹ EKSTRAND: J. pr. (2) **38**, 278 (1888).

² ANSCHÜTZ, WEBER, RUNKEL: A. **346**, 361 (1906). — PASSERINI: G. **55**, 555 (1925).

³ SCHAEFFER: A. **152**, 291 (1869). ⁴ SCHMITT, BURKARD: B. **20**, 2699 (1887).

⁵ LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN: B. **41**, 3365 (1908).

⁶ DRP. 43713 (1887).

⁷ ELLER: A. **152**, 277 (1869). — HANS MEYER: M. **22**, 790 (1901).

⁸ HÜBNER: M. **15**, 735 (1894).

⁹ SCHMITT, BURKARD: B. **20**, 2702 (1887).

¹⁰ LESSER, KRANEFUKL, GAD: B. **58**, 2115 (1925).

¹¹ HANS MEYER: M. **22**, 791 (1901).

¹² AUWERS: Z. phys. **18**, 613 (1895).

¹³ GRADENWITZ: B. **27**, 2624 (1894).

¹⁴ ROSENBERG: B. **25**, 3635 (1892).

¹⁵ FOCK: Z. Kr. **29**, 285 (1898). — WILKE: Diss. Rostock 1895, 6.

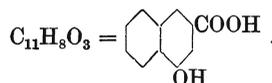
¹⁶ STROHBACH: B. **34**, 4144 (1901).

¹⁷ FRIES: B. **58**, 2848 (1925).

*Benzoyloxynaphthoesäure*¹. Farblose Nadeln, *F.* 208—209° (aus Alkohol).
Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₁₁ H ₈ O ₃ M. G. 188	
C	70,2%
H	4,2%

459. 4-Oxynaphthoesäure-2.



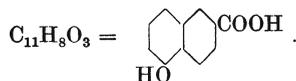
Büschel kleiner Nadeln, *F.* 182—183° (aus Wasser oder verd. Alkohol)².

Nachweis. Mit *Eisenchlorid*² gibt die wässrig-alkoholische Lösung eine goldgelbe Trübung.

*Acetylderivat*². Nadeln, *F.* 167—168° (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

460. 5-Oxynaphthoesäure-2.



Nadeln, *F.* 210—211°^{2, 3, 4} (aus Wasser oder verd. Alkohol).

Nachweis. Die wässrig-alkoholische Lösung gibt mit *Eisenchlorid* einen schmutzigen Niederschlag, der violett und schließlich schwarz wird², rasch beim Kochen³.

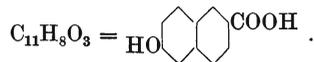
*Acetylderivat*². Nadeln, *F.* 214—215° (aus verd. Alkohol).

*Äthylester*². Schlanke Nadeln, *F.* 150—151° (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure).

*Anilid*². Voluminöse, glänzende Nadelbüschel, *F.* 163—164° (aus verd. Essigsäure).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

461. 6-Oxynaphthoesäure-2.



Opake Nadeln, *F.* 245° (aus Wasser, verd. Alkohol oder verd. Essigsäure)⁵.

Nachweis. Die alkalisch-wässrige Lösung fluoresciert purpurn bis blau⁵.

Eisenchlorid^{2, 5} verursacht orangebraune bis braune Färbung.

*Acetylderivat*². Büschel seidenglänzender Nadeln, *F.* 221—223° (aus Wasser).

*Äthylester*². Nadeln, *F.* 111—112° (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure).

*Anilid*². Büschel fadenförmiger Nadeln, *F.* 197—198° (aus verd. Essigsäure).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

¹ LESSER, KRANPUKL, *GAD*: B. 58, 2115 (1925).

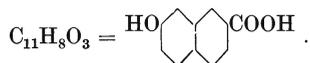
² BUTLER, ROYLE: *Soc.* 123, 1653 (1923).

⁴ BATTERSHALL: *A.* 168, 125 (1873). 212—213°.

⁵ A.P. 1593816 (1926).

³ STUMPF: *A.* 188, 11 (1877).

462. 7-Oxynaphthoesäure-2.



Büschel glänzender Nadeln, *F.* 269—270° (aus verd. Alkohol)^{1, 2}.

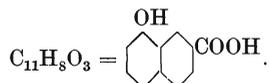
Nachweis. Mit *Eisenchlorid*¹ Orangefärbung.

*Acetylderivat*¹. Nadeln, *F.* 209—210° (aus verd. Alkohol).

*Anilid*¹. Nadelbüschel, *F.* 219—220° (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

463. 8-Oxynaphthoesäure-2.



Nadeln, *F.* 228—229° (aus Wasser)¹.

Nachweis. Die alkalischen Lösungen fluorescieren stark grün.

Mit *Eisenchlorid*¹ schmutzig rote Färbung, die violett, endlich schwarz wird.

*Acetylderivat*¹. Büschel feiner Nadeln, *F.* 176—177° (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure).

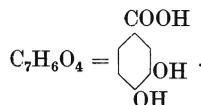
*Äthylester*¹. Nadelbüschel, *F.* 135—137° (aus verd. Alkohol).

*Anilid*¹. Nadeln, *F.* 239—240° (aus verd. Essigsäure). Schwerer löslich als die Isomeren.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$C_{11}H_8O_3$	M. G. 188
C	70,2%
H	4,2%

464. Protocatechusäure.



Monokline Nadeln oder Tafeln mit 1 H₂O, das bei 100° entweicht (aus Wasser)^{3, 4}. *F.* (wasserfrei) 199—200°⁴. Zerfällt bei höherer Temperatur⁵.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* gibt die wässrige Lösung intensive Grünfärbung, die beim vorsichtigen Zusatz von sehr verdünntem Ammoniak oder Soda zuerst in Blau, dann durch Violett in Rot übergeht^{4, 6}.

*Überführung in Veratrumsäure*⁷. Mit Dimethylsulfat und Lauge.

Aus konz. wässriger Lösung oberhalb 50° wasserfrei, aus stark verd. wässriger Lösung unter 50° mit 1 H₂O, das bei 100° entweicht⁸. *F.* (wasserfrei) 181°^{7, 9}. Sublimiert in Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser⁸, sehr leicht in Alkohol und Äther¹⁰.

*Protocatechusäuremethylester*⁸. Nadeln, *F.* 134,5° (aus Wasser).

¹ BUTLER, ROYLE: Soc. **123**, 1653 (1923).

² FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL: Mitt. Techn. Gew. Wien (2) **8**, 323 (1899).

³ HESSE: A. **112**, 55 (1859).

⁴ HLASIWETZ, BARTH: A. **130**, 348 (1864). — DRP. 278778 (1914). — PRATT, PERKINS: Am. soc. **40**, 224 (1918).

⁵ TUNMANN, ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie 1931, 316.

⁶ TIEMANN, HAARMANN: B. **7**, 618 (1874).

⁷ GRAEBE, MARTZ: A. **340**, 217 (1905).

⁸ MATSMOTO: B. **11**, 124 (1878).

⁹ GOLDSCHMIEDT: M. **6**, 379 (1885).

¹⁰ GRAEBE, BORGMANN: A. **158**, 283 (1871).

*Phenylester*¹. *F.* 189° (aus sehr verd. Alkohol).

*p-Nitrobenzylester*². *F.* 188—189° (aus 80proz. Alkohol).

*Chlorid*³. *F.* 70°, *Kp.* 275°.

*Amid*¹. *F.* 212° (aus Wasser). Gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung.

*Verbindung mit Chinon*⁴. Dunkelrote Krystalle, *F.* 179—180°.

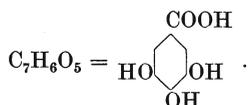
Bestimmung durch Titration mit Phenolphthalein als einbasische, mit Poirrierblau als zweibasische Säure⁵.

Mikrochemischer Nachweis⁶. Sublimat. Hyaline, tannenbaum- und gitterartig angeordnete, meist kurze Nadeln und Blättchen.

Mercuroacetat zu fester Säure. Unter Bräunung meist zu Drusen und verzweigten Aggregaten vereinigte Nadelchen.

$C_7H_6O_4$	M. G. 154
C	54,5%
H	3,9%

465. Gallussäure.



Monoklin-prismatische⁷ Nadeln mit 1 H₂O, das bei 100° entweicht⁸, *F.* 239 bis 240° (aus Wasser)⁹, *F.* 253° (u. Zers.)¹⁰. Schmeckt zusammenziehend säuerlich¹¹.

Prüfung. D.A.B. VI, 20 (1926).

Nachweis. *Leimlösung*¹² fällt reine Gallussäure nur in mindestens 10proz. Lösungen, bei Gegenwart von Chlornatrium oder Gummi arabicum auch in größerer Verdünnung.

Mit *Eisenchlorid* oder *Vanadinsäure* blauschwarze Färbung¹³.

Beim Schütteln mit *Kaliumplumbilösung*¹⁴ unter Luftzutritt Rotfärbung¹⁵ (Unterschied von Tannin).

Mit *Selenigschwefelsäure*¹⁶ 10 Minuten beständige, schön smaragdgrüne Färbung.

1proz. Gallussäure (und Tannin) gibt mit 1proz. *Jodjodkalium* nach Verdünnen mit schwach alkalischem Wasser rotviolette Färbung¹⁷.

Mit *Cyankaliumlösung*¹⁸ prachtvoll rote Färbung, die beim Stehen verschwindet, aber beim Schütteln mit Luft wieder erscheint. Reines Tannin gibt keine Färbung mit Cyankalium.

*p-Phenylphenacyl ester*¹⁹. *F.* 195—198° (u. Zers.) aus wässrigem Alkohol.

¹ BARGER: Soc. **93**, 569 (1908).

² LYONS, REID: Am. soc. **39**, 1744 (1917).

³ HANS MEYER: M. **22**, 428 (1901).

⁴ SIEGMUND: J. pr. (2) **92**, 364 (1915).

⁵ IMBERT, ASTRUC: C. r. **130**, 37 (1900). — IMBERT: Bull. (3) **23**, 833 (1900).

⁶ TUNMANN, ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie 1931, 316.

⁷ LANG: Z. Kr. **25**, 523 (1896).

⁸ GRÜTTNER: Arch. **236**, 295 (1898).

⁹ PERKIN, HUMMEL: Soc. **69**, 1292 (1896). — PERKIN, WOOD: Soc. **73**, 276 (1898).

¹⁰ TUTIN, CLEWER: Soc. **99**, 956 (1911). Nach Trocknen bei 130°.

¹¹ PELOUZE: A. **10**, 156 (1834).

¹² FREUDENBERG: Gerbstoffe 1920, 13, 14.

¹³ CELSI: Rev. Centro Estud. farm. bioquim. **16**, 642 (1928).

¹⁴ SPICA: G. **31 II**, 206 (1901).

¹⁵ Nur mit überschüssigem Bleisalz, sonst ist die Färbung grün SCHEWKETT: Bioch. Z. **54**, 280 (1913).

¹⁶ LEVENE: Lab. clin. med. **11**, 809 (1926).

¹⁷ SCHEWKETT: Bioch. **52**, 271 (1913).

¹⁸ YOUNG: Ch. News **48**, 31 (1883) — Z. anal. **23**, 277 (1884). — GRIGGI: Boll. ch. farm. **38**, 5 (1898).

¹⁹ DRAKE, SWEENEY: Am. soc. **54**, 2060 (1932).

*Trimethylgallussäure*¹. Monokline² Nadeln, *F.* 169—170° (korr.)^{1,3} (aus Wasser, Alkohol oder sehr verd. Essigsäure.) Methylester *F.* 82° (aus Methylalkohol).

Bestimmung durch *Titration* mit Bariumhydroxyd und Phenolphthalein⁴ oder mit ⁿ/₁₀-Lauge und Lackmus (Tüpfelprobe)⁵.

Nach der *Dermatolmethode*⁶. Nur bei Abwesenheit von Tannin. Genauigkeit ±0,9%.

1 g Gallussäure wird in etwa 50 ccm heißem Wasser gelöst, nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert. 20 ccm Filtrat werden siedend mit 10proz. Wismutlösung (15 g Wismutnitrat in 30 g Essigsäure gelöst, auf 250 ccm mit Wasser verdünnt, evtl. filtriert) versetzt, bis zum Absetzen des Niederschlags auf dem Dampfbad stengelassen, filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, bis blaues Lackmuspapier sich nicht mehr verändert, dann noch mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 45—50° getrocknet.

Jodometrische Bestimmung und Trennung von Tannin: JEAN: *Ann. Chim. appl.* **5**, 134 (1900). — BAUDET: *Bull.* (3) **35**, 760 (1906). — GARDNER, HODGSON: *Soc.* **95**, 1825 (1909).

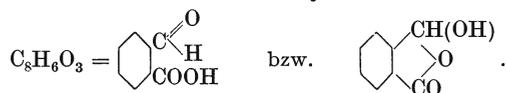
Colorimetrische Bestimmung: MITCHELL: *Analyst* **48**, 2 (1923); **49**, 162 (1924). — NICHOLSON, RHINED: *Analyst* **49**, 505 (1924).

Mikrochemischer Nachweis. Brechungsindices 1,49, 1,69⁷.

10proz. *Urotropinlösung* liefert Parallelogramme, oft ohne Ecken⁸.

C ₇ H ₆ O ₅	M. G. 170
C	49,4%
H	3,5%

466. Phthalaldehydsäure.



Monokline⁹, 4eckige Blättchen, *F.* 98—99°¹⁰ (aus Wasser).

Nachweis. *Äthylester*^{11,12}. Lange, feine Nadeln, *F.* 64° (aus verd. Alkohol).

*Benzoylhydrazon*¹³. Mikroskopisch kleine, kurze Prismen oder Täfelchen, beim raschen Abkühlen federartig angeordnete Nadeln, *F.* 189° (u. Zers.) aus viel abs. Alkohol.

*Azin*¹⁴. Schwach gelbliche, mikroskopische Nadeln, *F.* 211°. Unlöslich. Geht beim kurzen Kochen mit Wasser in *Phthalazon* über. Glänzende, lange Nadeln, *F.* 183—184° (aus Wasser). Sublimiert bei 100° in kleinen Prismen. Acetylderivat kleine Prismen, *F.* 132—133° (aus Wasser oder Benzol).

*Semicarbazon*¹⁵. Schöne Nadeln, *F.* 202° (aus Eisessig). Geht beim andauernenden Kochen mit Eisessig in *Phthalazon* über. In kalter Sodalösung löslich. — *Phthalazon* in Soda unlöslich.

¹ BOGERT, ISHAM: *Am. soc.* **36**, 517 (1914). — SPÄTH: *M.* **40**, 140 (1919). — SPÄTH, WESSELY, KORNFELD: *B.* **65**, 1546 (1932). ² FOCK: *Z. Kr.* **17**, 587 (1890).

³ TUTIN, CLEWER: *Soc.* **99**, 956 (1911). Nach Trocknen bei 130°.

⁴ GRASSER: *Collegium* 1910, 406.

⁵ FREUDENBERG, VOLLBRECHT: *Z. physiol.* **116**, 277 (1921).

⁶ HIRSCH: *Ch. Ztg.* **51**, 718 (1927).

⁷ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 247.

⁸ KORENMANN: *Ph. Z. H.* **70**, 9 (1929).

⁹ SORET: *Z. Kr.* **14**, 414 (1888).

¹⁰ EHRLICH: *M.* **10**, 576 (1889). — MITTER, SEN: *Soc.* **115**, 1146 (1919).

¹¹ RACINE: *A.* **239**, 81 (1887).

¹² HANS MEYER: *M.* **25**, 498 (1904).

¹³ BISTRZYCKI, HERBST: *B.* **34**, 1016 (1901).

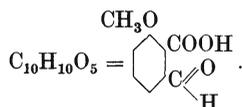
¹⁴ LIEBERMANN, BISTRZYCKI: *B.* **26**, 532 (1893). ¹⁵ LIEBERMANN: *B.* **29**, 179 (1896).

*Phenylhydrazinderivat*¹. Farblose Nadeln, *F.* 107—108° (aus Alkohol). Auch in kochenden Alkalien unlöslich.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise^{2,3}.

C ₈ H ₆ O ₃	M. G. 150
C	64,0%
H	4,0%

467. Opiansäure.



Prismen oder Nadeln (aus Wasser)⁴, *F.* 150°⁵, 147—148°⁶.

Nachweis. *Methylester*⁵. Monokline Nadeln, *F.* 82—84° (aus Alkohol). Semicarbazon Nadeln, *F.* 204° (aus Alkohol).

*Benzoylhydrazon*⁷. Mikroskopische, kurze Kryställchen, *F.* 227° (u. Zers.) aus Alkohol.

*Opiazon*⁷ mit 1 H₂O. Lange Nadeln, *F.* ca. 162° (aus Wasser).

*Semicarbazon*⁸. *F.* 187° (aus schwach verdünntem Eisessig). Gibt bei 1/2stündigem Kochen mit konz. Salzsäure Normethylopiazon⁹. Nadeln, *F.* 225° (aus Wasser), bei 1/4stündigem Kochen mit Eisessig Opiazon.

*Phenacylester*¹⁰. *F.* 112° (aus Alkohol).

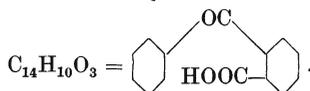
Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495.

Durch *Titration* in üblicher Weise³.

Mikrochemischer Nachweis¹¹. Brechungsindices 1,51, 166. Gerade Auslöschung.

C ₁₀ H ₁₀ O ₅	M. G. 210
C	57,1%
H	4,8%

468. o-Benzoylbenzoesäure.



Triklin-pinakoidale¹² Prismen mit 1 H₂O¹³ (aus Wasser oder verd. Alkohol). Wird beim Kochen mit Xylol wasserfrei. *F.* (wasserhaltig) 94°¹⁴, wasserfrei 127°¹⁵.

¹ EHRlich: *M.* **10**, 576 (1889). — MITTER, SEN: *Soc.* **115**, 1146 (1919).

² COLSON, GAUTIER: *C. r.* **102**, 689 (1886).

³ KIRPAL: Privatmitteilung.

⁴ LIEBERMANN, CHOJNACKI: *A.* **162**, 323 (1872).

⁵ WEGSCHEIDER: *M.* **3**, 351 (1882).

⁶ WEGSCHEIDER, SPÄTH: *M.* **37**, 282 (1916). — MANNING, NIERENSTEIN: *Soc.* **115**, 672 (1919).

⁷ BISTRZYCKI, HERBST: *B.* **34**, 1016 (1901).

⁸ LIEBERMANN: *B.* **29**, 177 (1896).

⁹ Mit Eisenchlorid tiefblaue Färbung.

¹⁰ BAIN, PERKIN, ROBINSON: *Soc.* **105**, 2400 (1914).

¹¹ BOLLAND: *M.* **31**, 411 (1910).

¹² BODEWIG: *J.* **1879**, 727.

¹³ PLASCUDA: *B.* **7**, 987 (1874).

¹⁴ MICHAEL, BUCHER: *Am.* **20**, 111 (1898).

¹⁵ PECHMANN: *B.* **13**, 1613 (1880).

Nachweis. *Methylester.* Monoklin-prismatische¹ Tafeln, *F.* 52°² (aus Methylalkohol), rhombische Prismen mit schieferm Dach (aus Äther)³. Löst sich farblos in konz. Schwefelsäure⁴.

ψ-Methylester^{4, 5}. Monokline Krystalle, *F.* 80—81° (aus Äther + Petroläther + Chloroform). Lösung in konz. Schwefelsäure citronengelb.

*Äthylester*³. Rhombische Tafeln, *F.* 58° (aus Alkohol oder Äther). In konz. Schwefelsäure farblos löslich.

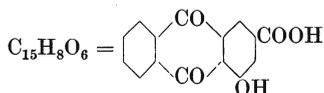
*ψ-Äthylester*³. 3seitige Täfelchen, *F.* 56° (aus Ligroin). In konz. Schwefelsäure citronengelb löslich. Misch.-*F.* mit n-Äthylester zeigt starke Depression.

Amid^{4, 6}. Nadeln, *F.* 165° (korr.) aus Toluol.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

C ₁₄ H ₁₀ O ₃	M. G. 226
C	74,3%
H	4,4%

469. Rhein, Chrysazincarbonensäure.



Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol⁷, Pyridin⁸ oder Acetessigester⁹), *F.* 321 bis 321,5 (bei raschem Erhitzen)^{9, 10, 11}. Wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer warmem Pyridin^{12, 13}. Die ammoniakalische Lösung ist violettstichig rot¹², die alkalische Lösung rot¹³. Sublimierbar¹¹.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* färbt sich die alkoholische Lösung braunrot.

*Dimethyläther*¹⁴. Hellbraune Nadeln mit Krystallalkohol, der bei 100° entweicht, wobei die Krystalle schwefelgelb werden, *F.* 283—284° (aus Alkohol).

Diacetylrhein^{11, 12, 14, 15}. Wasserhaltige, gelbliche Nadeln, *F.* 247—248° (aus Essigsäure + Anhydrid).

*Methylester*¹⁴. Orangefarbene Nadeln, *F.* 174° (aus Methylalkohol).

*Dibenzoylrhein*¹¹. Gelbe oder gelbbraune Prismen, *F.* 262°¹⁵ (aus Eisessig).

*Phenylester*⁷. Gelbe Nadeln, *F.* 215° (aus Petroläther oder Eisessig). Diacetyl-derivat gelbe Nadeln, *F.* 176° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₁₅ H ₈ O ₆	M. G. 284
C	63,4%
H	2,8%

¹ BIER: M. **25**, 479 (1904).

² PLASCUDA: B. **7**, 887 (1874).

³ PLASCUDA: B. **7**, 987 (1874). — EGERER, HANS MEYER: M. **34**, 78 (1913). — AUWERS, HEINZE: B. **52**, 599 (1919).

⁴ HANS MEYER: M. **25**, 482 (1906).

⁵ EGERER, HANS MEYER: M. **34**, 77 (1913).

⁶ GRAEBE, ULLMANN: A. **291**, 11 (1896).

⁷ OESTERLE, HAUGSETH: Arch. **253**, 331 (1915).

⁸ Mit 1 Krystallpyridin orangefarbige Nadeln, die bei 130° zerfallen.

⁹ HESSE: J. pr. (2) **77**, 388 (1908).

¹⁰ OESTERLE, TISZA: Schweiz. Woch. **46**, 702 (1908).

¹¹ FISCHER, FALCO, GROSS: J. pr. (2) **84**, 374 (1911).

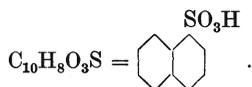
¹² OESTERLE: Arch. **241**, 605 (1903).

¹³ TSCHIRCH, HEUBERGER: Arch. **240**, 611 (1902).

¹⁴ ROBINSON, SIMONSEN: Soc. **95**, 1093 (1909).

¹⁵ TUTIN, CLEWER: Soc. **99**, 951 (1911).

470. α -Naphthalinsulfosäure.



Mikroskopisch kleine Säulchen mit spitziger Pyramide. Oft Drusen. Mit 2 H₂O. Nicht zerfließlich. Das Krystallwasser kann nicht ohne Zersetzung ausgetrieben werden. *F.* 90° (aus 20proz. Salzsäure durch Ausfrieren)¹.

Nachweis. *Bleisalz* mit 2² oder 3 H₂O¹. Glänzende, eckige Blätter (aus Wasser). Verliert bei 85° 2 H₂O. Löslich in 27 T. Wasser von 10°³.

*Chlorid*⁴. Blättchen, *F.* 68° (aus Äther).

Methylester^{4, 5, 6}. Rhombisch-bipyramidale Tafeln, *F.* 78° (aus Methylalkohol + Essigester).

*Phenylester*⁷. *F.* 75°.

*Anilinsalz*⁸. Blättchen, *F.* 183° (aus Wasser).

*p-Toluidinsalz*⁸. *F.* 181° (aus Wasser oder Alkohol).

*α -Naphthylaminsalz*⁸. Blättchen, *F.* 229° (aus Wasser).

*Amid*⁹. *F.* 150° (aus Alkohol). Benzoylderivat Säulen, *F.* 194—195°¹⁰ (aus Alkohol).

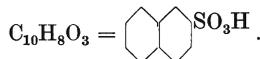
*Methylamid*¹¹. Platten, *F.* 137° (aus Alkohol).

Äthylamid^{11, 12}. Blaßgelbe Platten, *F.* 93° (aus Alkohol).

*Anilid*¹². Nadeln, *F.* 112°.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise. In einem Gemisch der beiden Isomeren kann man den Gehalt an den beiden Komponenten durch Titration bestimmen, da nur die α -Säure ihr Krystallwasser festhält¹.

471. β -Naphthalinsulfosäure.



Atlasglänzende Krystalle (aus Wasser durch Salzsäure) mit 3 H₂O, von denen 2 schon über Schwefelsäure, das 3. im Toluolbad entweichen^{13, 14}. Nicht zerfließlich³. *F.* 83°, wasserfrei 90,5—91°¹⁴.

Nachweis. *Bleisalz*^{3, 13, 14}. Perlmutterglänzende, 6seitige Blättchen mit 1 H₂O, das bei 170—180° entweicht (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 24,9° 407 g Salz.

*Bariumsalz*³. Blättchen mit 1 H₂O. Löst sich bei 10° in 29 T. Wasser.

*Chlorid*¹⁵. Blättchen, *F.* 79° (korr.) aus Benzol + Petroläther.

*Methylester*¹⁶. Monoklin-prismatische¹⁷ Tafeln, *F.* 56° (aus Alkohol + Essigester).

*Phenylester*⁷. *F.* 98—99°.

*Anilinsalz*⁸. Nadeln, *F.* 269° (aus Alkohol oder Wasser)¹⁸.

¹ FIERZ, WEISSENBACH: Hel. **3**, 312 (1920).

² EUWES: Rec. **28**, 301 (1909).

³ MERZ: Z. **1868**, 398.

⁴ BOURGEOIS: Rec. **18**, 439 (1909).

⁵ BRUGNATELLI: J. pr. (2) **47**, 164 (1893).

⁶ ULLMANN: A. **327**, 117 (1903).

⁷ DRP. 91 314 (1897).

⁸ FORSTER, KEYWORTH: Soc. Ind. **43**, 299 (1924).

⁹ OTTO, RÖSSING, TRÖGER: J. pr. (2) **47**, 99 (1893).

¹⁰ WOLKOWA: Russ. **3**, 244 (1871).

¹² CARLSON: Bull. (2) **27**, 360 (1877).

¹¹ CHATTAWAY: Soc. **87**, 161 (1905).

¹⁴ WITT: B. **48**, 762, 770 (1915).

¹³ EUWES: Rec. **28**, 303 (1909).

¹⁵ E. FISCHER, BERGELL: B. **35**, 3779 (1902).

¹⁶ KRAFFT, ROOS: B. **25**, 2261 (1892). — OTTO, RÖSSING: J. pr. (2) **47**, 162 (1893).

¹⁷ BRUGNATELLI: J. pr. (2) **47**, 162 (1893). ¹⁸ ERDMANN, SILVERN: A. **275**, 298 (1893).

p-Toluidinsalz¹. Hellgelbe Nadeln, *F.* 221° (aus Wasser).

α -Naphthylaminsalz¹. Federn, *F.* 240° (aus Wasser).

Amid². Blättchen, *F.* 217° (korr.) aus Alkohol.

Methylamid³. Platten, *F.* 111° (aus Alkohol).

Äthylamid³. Tafeln, *F.* 82,5° (aus Alkohol).

Anilid⁴. Nadeln, *F.* 132°.

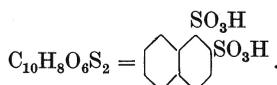
Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise. Siehe S. 344.

Trennung von α -Säure durch die Bleisalze: EUWES: Rec. 28, 301 (1909). — WITT: B. 48, 762 (1915).

Trennung der β -Naphthalinsulfosäure von anderen Naphthalinsulfosäuren⁵. Man löst 1 g des Amidgemisches in 50 ccm 20proz. Natronlauge und kühlt die klare Lösung auf 0° ab. Das Natriumsalz des 2-Amids scheidet sich, besonders beim Kratzen der Gefäßwände, in Form glänzender Blättchen aus. Nach 3 Stunden sammelt man auf einem Goochtiiegel, deckt mit Alkohol, trocknet und wägt.

C ₁₀ H ₈ O ₆ S ₂	M. G. 208
C	57,7 %
H	3,8 %
S	15,2 %

472. 1, 2-Naphthalindisulfosäure.

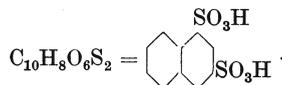


Nachweis. *Anhydrid*. Gut ausgebildete, lange, gestreifte Prismen, *F.* 198 bis 199° (aus Benzol)^{6, 7, 8}.

Natriumsalz sehr leicht, *Barium-* und *Calciumsalz* sehr schwer löslich⁹.

*Kaliumsalz*⁸ mit $\frac{2}{3}$ H₂O, Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser.

473. 1, 3-Naphthalindisulfosäure.

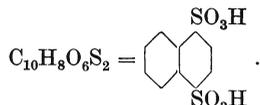


Nachweis. *Kaliumsalz*¹⁰ mit 2 H₂O, Prismen, sehr leicht löslich.

*Bariumsalz*¹⁰ mit 4 H₂O. Hält bei 270° noch 1½ H₂O. Sehr leicht löslich.

Dichlorid. Nadeln (aus Petroläther)¹⁰, große Prismen (aus Benzol)¹⁰, *F.* 138°¹¹.

474. 1, 4-Naphthalindisulfosäure.



Nachweis. *Natriumsalz*¹². Kleine Krystalle, durch Aussalzen mit Kochsalz.

Kaliumsalz mit 1½ H₂O (aus Wasser). Leicht lösliche Nadelchen⁶.

¹ FORSTER, KEYWORTH: Soc. Ind. 43, 299 (1924).

² CLEVE: Bull. (2) 25, 258 (1876). — OTTO, RÖSSING, TRÖGER: J. pr. (2) 47, 99 (1893).

³ CHATTAWAY: Soc. 87, 161 (1905).

⁴ CARLESON: Bull. (2) 27, 360 (1877).

⁵ FIERZ-DAVID, HASLER: Hel. 6, 1145 (1923).

⁶ ARMSTRONG, WYNNE: Proc. 9, 168 (1893).

⁷ GATTERMANN: B. 32, 1156 (1899).

⁸ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News 67, 299 (1893).

⁹ DRP. 70296 (1893).

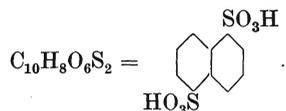
¹⁰ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News 61, 93 (1890); 62, 163 (1890).

¹¹ DRESSEL, KOTHE: B. 27, 1197 (1894).

¹² ERDMANN, NIESZYTKA: A. 361, 170 (1908).

*Dichlorid*¹. 4seitige, monosymmetrische Tafeln, *F.* 166° (aus Benzol)^{1, 2, 3}.
*Diamid*³. Kleine Nadeln, *F.* 273° (aus verd. Alkohol).
*Anilid*³. Perlmutterglänzende Blättchen, *F.* 179°.

475. 1,5-Naphthalindisulfosäure (γ -Säure).



Perlmutterglänzende, schön ausgebildete, monokline⁴ Tafeln. Hat eigentümlichen, bitterlich adstringierenden Nachgeschmack^{5, 6}. Mit 4 H₂O, von denen im Vakuum bei 55° 2 Mol, bei 125° die restlichen entweichen. Nicht zerfließlich. *F.* 240—245° (u. Zers.)⁶.

Nachweis. *Bariumsalz*⁶ mit 1 H₂O. Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Löslich bei 18° (wasserfrei) 1 : 470.

Dichlorid. Prismen, *F.* 183° (aus Benzol)^{7, 8}.

*Amid*⁶. Sehr kleine Nadeln, bei 310° noch ungeschmolzen. Fast unlöslich, außer in verd. Lauge.

*Anilid*⁶. *F.* 248—249° (aus Benzol-Anilin).

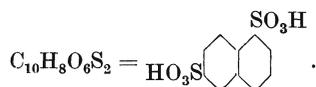
*p-Toluidinsalz*⁹. Tafeln, *F.* 332° (u. Zers.) aus verd. Salzsäure.

α -*Naphthylaminsalz*⁹. Tafeln, *F.* 231° (u. Zers.) aus verd. Salzsäure.

*p-Anisidinsalz*⁹. Schuppen, *F.* 322—333° (u. Zers.) aus verd. Salzsäure.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁶.

476. 1,6-Naphthalindisulfosäure (δ -Säure).



Große, monokline¹⁰, gestreckte Prismen mit 4 H₂O, das nicht ohne Zersetzung ausgetrieben werden kann (aus Wasser oder konz. Salzsäure). Nicht zerfließlich¹¹.

Nachweis. *Bariumsalz*¹¹ mit 3¹/₂ H₂O. Rhombische Krystalle, bei 18—20° (wasserfrei) löslich 1 : 16.

*Dichlorid*⁷. Prismen, die an der Luft bald trübe werden, *F.* 129° (aus Benzol).

*Amid*¹¹. *F.* 297—298°. In Wasser, Alkohol, Eisessig schwer, in Natronlauge leicht löslich.

*p-Toluidinsalz*⁹. Prismen, *F.* 314—315° (u. Zers.) aus verd. Salzsäure.

α -*Naphthylaminsalz*⁹. Nadeln, *F.* 272° (u. Zers.) aus verd. Salzsäure.

*p-Anisidinsalz*⁹. Prismen, *F.* 299° (u. Zers.) aus verd. Salzsäure.

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise¹¹.

¹ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News **67**, 299 (1893).

² ARMSTRONG, WYNNE: Proc. **9**, 168 (1893).

³ GATTERMANN: B. **32**, 1156 (1899).

⁴ WIDMAN: Z. Kr. **60**, 184 (1924).

⁵ ERDMANN, NIESZYTKA: A. **361**, 170 (1908).

⁶ FIERZ-DAVID, HASLER: Hel. **6**, 1136 (1923).

⁷ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News **61**, 93 (1890); **62**, 163 (1890).

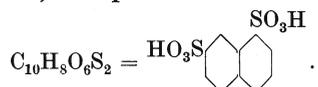
⁸ ARMSTRONG: B. **15**, 205 (1882).

⁹ FORSTER, HISHIYAMA: Soc. Ind. **51**, 297 (1932).

¹⁰ WIDMER, Z. Kr. **60**, 124 (1924).

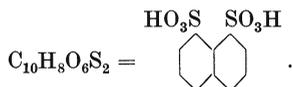
¹¹ FIERZ-DAVID, HASLER: Hel. **6**, 1141 (1923).

477. 1, 7-Naphthalindisulfosäure.



Nachweis. *Dichlorid.* *F.* 122,5°¹. Nadeln oder Platten (aus Eisessig)². Gut ausgebildete Prismen mit Krystallbenzol (aus Benzol)².

478. 1, 8-Naphthalindisulfosäure.



Nachweis. *Anhydrid*³. *F.* 227°.

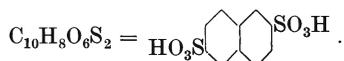
*Kaliumsalz*³ mit 1 H₂O. Schwer löslich in heißem Wasser.

*Natriumsalz*⁴. Schwer löslich, selbst aus verd. Lösungen leicht aussalzbar. Blättchen.

*Bariumsalz*⁴. Unlöslich.

C ₁₀ H ₈ O ₆ S ₂	M. G. 288
C	41,7%
H	2,8%
S	22,2%

479. 2, 6-Naphthalindisulfosäure (β-Säure).



Blättchen. Zerfließt sehr langsam an der Luft⁵.

Nachweis. *Dichlorid*⁵. Nadeln, *F.* 226° (aus Benzol).

*Diamid*⁵. Nadeln (aus Amylalkohol). Schmilzt nicht bei 305°. Sehr schwer löslich.

Bariumsalz^{5, 6} mit 1 H₂O. Krusten. Sehr schwer löslich^{5, 6}.

*Calciumsalz*⁶. Erhitzt man die wässrige Lösung in geschlossenem Gefäß auf 130°, so scheidet sich das Salz quantitativ ab. (Dient zur Trennung von den Isomeren.)

*Anilinsalz*⁷. Nadeln oder Prismen, *F.* über 345° (aus Wasser).

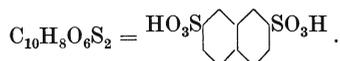
*p-Toluidinsalz*⁷. Nadeln, *F.* über 360° (aus Wasser).

*p-Anisidinsalz*⁷. Cremefarbene Tafeln, *F.* 326° (aus Wasser).

*β-Naphthylaminsalz*⁷. Nadeln, *F.* über 360° (aus Wasser).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

480. 2, 7-Naphthalindisulfosäure.



Sehr zerfließliche Nadeln, wenig löslich in kalter, konz. Salzsäure⁸.

Nachweis. *Dichlorid.* 4- oder 6seitige Platten, *F.* 158—189°⁹ (aus Benzol)¹⁰.

¹ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News **62**, 162 (1890).

² DRESSEL, KOTHE: B. **27**, 1196 (1894).

³ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News **67**, 299 (1893).

⁴ DRP. 70296 (1893).

⁵ EBERT, MERZ: B. **9**, 592 (1876).

⁶ FIERZ-DAVID, HASLER: Hel. **6**, 1146 (1923).

⁷ FORSTER, KEYWORTH: Soc. Ind. **43**, 165 (1924).

⁸ EBERT, MERZ: B. **9**, 599 (1876).

⁹ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News **71**, 254 (1895).

¹⁰ ALÉN: Öf. Sv. **1883**, Nr 8, 3.

*Dibromid*¹. Prismen, *F.* 137° (aus Benzol).

*Anilinsalz*². Nadeln, *F.* 251—252° (aus salzsäurehaltigem Wasser).

*p-Toluidinsalz*². Nadeln, *F.* 299° (aus Wasser).

*p-Anisidinsalz*². *F.* 265° (aus Alkohol).

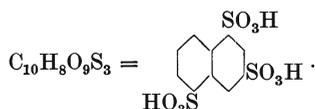
*β-Naphthylaminsalz*². Nadeln, *F.* 295° (aus Wasser).

*Diamid*³. Nadeln, *F.* 242—243°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$C_{10}H_8O_6S_2$	M. G. 288
C	41,7 %
H	2,8 %
N	22,2 %

481. 1, 3, 5-Naphthalintrisulfosäure.



Sehr zerfließliche Krystalle⁴.

Nachweis. *Anilinsalz*⁵. Seidenglänzende, konzentrisch gruppierte Spieße (aus Wasser). Anwendung zur

Gehaltsbestimmung von 1, 3, 5-Naphthalintrisulfosäure⁵. $\frac{1}{100}$ Mol-Gew. der zu untersuchenden Natriumsalze (4,4 g) wird in 20 ccm heißem Wasser gelöst, $\frac{3}{100}$ Mol-Gew. trockenes, salzsaures Anilin (3,9 g) eingetragen, zur Krystallisation in Eiswasser gestellt, nach 2 Stunden abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeuten werden gleichmäßiger, wenn man nochmals aus gemessenen Mengen (10 ccm) Wasser umkrystallisiert, wodurch das Anilinsalz aschenfrei wird.

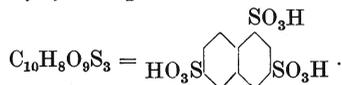
*Natriumsalz*⁶. Unlöslich in Wasser. Aus lauwarmer Lösung in verd. Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von abs. Alkohol lange, seidenglänzende, zu Gruppen vereinte Nadeln mit 4 H₂O. Bei raschem Fällen aus heißer Lösung sandiges Krystallpulver mit 2 H₂O.

*Trichlorid*⁶. Kompakte, rhombische, meist zusammengewachsene Tafeln, *F.* 146° (aus Eisessig⁷ oder Benzol + Ligroin⁸).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

$C_{10}H_8O_9S_3$	M. G. 368
C	32,6 %
H	2,2 %
S	26,1 %

482. 1, 3, 6-Naphthalintrisulfosäure.



Nachweis. *Trichlorid*^{6, 9}. Prismen, *F.* 193° (aus Benzol + Petroläther). Zu Rosetten vereinigte Prismen oder Tafeln (aus Eisessig).

¹ JOLIN: Öf. Sv. 1877, Nr 7, 39.

² FORSTER, KEYWORTH: Soc. Ind. 43, 165 (1924).

³ EBERT, MERZ: B. 9, 599 (1876).

⁴ ERDMANN, NIESZYTKA: A. 361, 177 (1908).

⁵ ERDMANN: B. 32, 3190 (1899).

⁶ DPA. f. Kl. 22, 7059 (1894).

⁷ ERDMANN: B. 32, 3188 (1899).

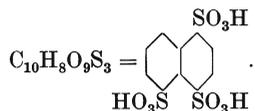
⁸ GATTERMANN: B. 32, 1159 (1899).

⁹ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News 62, 162 (1890).

*Natriumsalz*¹. Derbe, meist zu Sternchen vereinigte, aus spitzen Prismen bestehende Rosetten mit 4 H₂O (aus verd. Alkohol)².

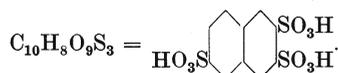
*Benzidinsalz*² mit 6 H₂O, das bei 130° entweicht. Blättchen (aus Wasser).

483. 1, 4, 5-Naphthalintrisulfosäure.



Nachweis. *Trichlorid*³. Drusenartig gruppierte Nadeln, *F.* 156—157°.

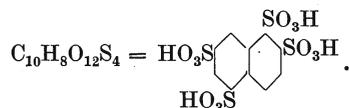
484. 2, 3, 6-Naphthalintrisulfosäure.



Nachweis. *Natriumsalz*⁴. Ziemlich schwer löslich. Läßt sich aussalzen. *Trichlorid*⁵. Tafeln, *F.* 200° (aus Benzol).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9\text{S}_3$	M. G. 368
C	32,6%
H	2,2%
S	26,1%

485. 1, 3, 5, 7-Naphthalintetrasulfosäure.

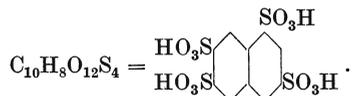


Nachweis. *Chlorid*^{6, 7}. Würfelförmliche, kompakte Krystalle, sehr schwer löslich in Benzol und Aceton, *F.* 261—262°.

*Natriumsalz*⁸. Schwerer, sandiger Niederschlag.

*Bariumsals*⁷ mit 8 H₂O. Derbe, körnige, durchsichtige Krystalle mit 6seitigen Flächen, oft Zwillinge (aus Wasser durch Eindunsten bei 35°). Luftbeständig. Beim Eindunsten bei 20° erhält man ein Salz mit 14 H₂O (große, glasklare, abgestumpfte Prismen, die rasch verwittern).

486. 1, 3, 6, 7-Naphthalintetrasulfosäure.



Nachweis. *Chlorid*⁶. Nadelchen, *F.* 309—310°. Schwer löslich in Benzol.

¹ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News **62**, 162 (1890).

² DPA. f. Kl. **22**, 7059 (1894).

³ GATTERMANN: B. **32**, 1158 (1899).

⁴ DRP. 70296 (1893).

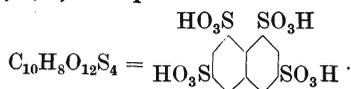
⁵ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News **67**, 299 (1893).

⁶ DPAF. 7224 (1894). — FRITZ SCHMID: Diss. Zürich 1920.

⁷ FIERZ, SCHMID: Hel. **4**, 385 (1921).

⁸ DRP. 80464 (1895).

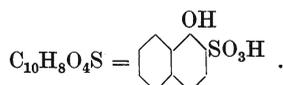
487. 1, 3, 6, 8-Naphthalintetrasulfosäure.



Nachweis. *Bariumsalz*¹. Ziemlich schwer lösliche Krystalle.
*Chlorid*². Kurze Prismen, *F.* 282—283°. Sehr schwer löslich in Benzol, leichter in Aceton.

$C_{10}H_8O_{12}S_4$	M. G. 448
C	26,8%
H	17,9%
S	28,5%

488. α -Naphthol-2-sulfosäure.



Kleine, glänzende Tafeln (aus Wasser), zerfließliche Nadeln (aus Wasser durch Salzsäure). Schmilzt noch nicht bei 250°^{3, 4}. Leicht löslich in siedendem, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Nachweis. Mit *wenig Eisenchlorid* gibt die gesättigte Lösung der Salze tiefblaue Färbung, die sich auch beim Verdünnen erhält. Verdünnte Lösungen geben mit größeren Eisenchloridmengen zunächst auch tiefblaue, dann über violett schmutzige Färbung⁴.

*Kaliumsalz*⁴ mit $\frac{1}{2} H_2O$. Prismen (aus Wasser), fast unlöslich in konz. Chloralkaliumlösung.

Bariumsalz^{3, 4} mit 1 oder $1\frac{1}{2} H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich.

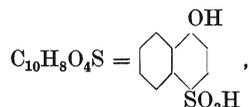
*Natriumsalz*⁴. Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich. Läßt sich aussalzen.

*4-Nitroso-1, 2-Naphtholsulfosäure*⁴. Kaliumsalz dunkelgelbe Krystalle (aus Wasser). Läßt sich aus heißer Salzsäure umkrystallisieren, ohne die freie Säure zu liefern.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Durch *Kuppeln* wie bei der 1, 4-Säure.

489. α -Naphthol-4-sulfosäure (Nevile-Winther-Säure).



Tafeln (aus Wasser), *F.* (bei raschem Erhitzen) 170° (u. Zers.). Schmeckt adstringierend. Sehr leicht löslich in Wasser⁵.

Nachweis. Die freie Säure gibt mit *Eisenchlorid* unbeständige Blaufärbung, die beim Erhitzen in Rot, dann in Gelbbraun übergeht (Chinongeruch!)⁵. Die Salze geben mit wenig Eisenchlorid auch bei starker Verdünnung beständige Blaufärbung, überschüssiges Reagens verursacht schmutzig grüne Färbung⁶.

¹ DRP. 70296 (1893).

² DPAF. 7224 (1894). — FRITZ SCHMID: Diss. Zürich 1920.

³ CLEVE: B. 24, 3476 (1891).

⁴ CONRAD, FISCHER: A. 273, 105 (1893).

⁵ ERDMANN: A. 247, 341 (1889).

⁶ CONRAD, FISCHER: A. 273, 115 (1893).

*Natriumsalz*¹. Säulen. Aus konz. Lösungen aussalzbar.

*Zinksalz*¹ mit 8 (?) H₂O. Rhombische, gut ausgebildete Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 100° sowie bei längerem Kochen mit Wasser (Naphtholgeruch). Zur Reinigung der Säure geeignet.

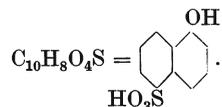
*Nitroso-1,4-naphtholsulfosäure*². Kaliumsalz glänzende, gelbe Blättchen (aus Wasser). Löst man in verd. heißer Salzsäure, so scheidet sich die freie Säure aus. Bräunlichgelbe Krystalle mit 3¹/₂ H₂O, bei 115° wasserfrei und zinnoberrot³.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Durch *Überführung in einen Azofarbstoff*⁴. *Diese Methode ist für alle Naphtholsulfosäuren verwendbar*. Man löst 2,24 g Säure in 50 ccm 10proz. Soda, verdünnt auf 300 ccm und kuppelt mit ⁿ/₁₀-Benzoldiazoniumlösung bei 0°. Gegen Schluß der Operation salzt man den Farbstoff aus.

Nach VAUBEL⁵. Man versetzt die wässrige Lösung mit einer genügenden Menge Schwefelsäure und mit Bromkalium. Dann läßt man so lange titrierte Kaliumbromatlösung zufließen, bis bleibende Bromreaktion erfolgt. Es wird 1 Atom Brom aufgenommen.

490. α -Naphthol-5-sulfosäure, L-Säure.



Undeutlich krystallisierte, zerfließliche Masse, *F.* 110—120°⁶. Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung spaltet in α -Naphthol und schweflige Säure⁷.

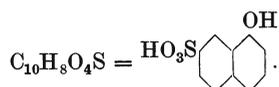
Nachweis. *Zinksalz*¹ mit 8¹/₂ H₂O. Lanzettförmige Nadeln, sehr leicht löslich. *2-Nitroso- α -Naphthol-5-sulfosäure*. Lange, gelbe Nadelbüschel. Natriumsalz Nadeln mit 2 H₂O. Bariumsalz zu Warzen vereinigte, gelbe Nadelchen, sehr schwer löslich¹.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Als *Azofarbstoff* s. bei der 1,4-Säure.

C ₁₀ H ₈ O ₄ S	M. G. 224
C	53,6%
H	3,5%
S	14,3%

491. α -Naphthol-7-sulfosäure.



Krystalline, etwas hygroskopische Masse, in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich. Auch die Salze sind sehr leicht löslich und fluorescieren in alkalischer Lösung gelbgrün⁸.

¹ FRIEDLÄNDER, TAUSSIG: B. **30**, 1459 (1897).

² CONRAD, FISCHER: A. **273**, 115 (1893).

³ WITT, KAUFMANN: B. **24**, 3160 (1891).

⁴ Ullmann VIII, 345 (1920). — FIERZ-DAVID: Farbenchemie 1924, 251.

⁵ VAUBEL: Ch. Ztg. **17**, 1265 (1893) — Z. anal. **33**, 91 (1894).

⁶ ERDMANN: A. **247**, 341 (1889).

⁷ FRIEDLÄNDER, LUCHT: B. **26**, 3031 (1893).

⁸ FRIEDLÄNDER, TAUSSIG: B. **30**, 1461 (1897).

Nachweis¹. *Eisenchlorid* färbt in schwach saurer Lösung braunviolett.

Bariumsalz. Nadelchen, in gesättigter Chlorbariumlösung schwer löslich.

Zinksalz mit 8 H₂O. Große, strahlenförmig gruppierte Nadeln.

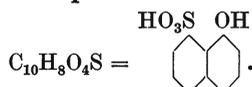
Nitrosatriumsalz mit 1½ H₂O dunkelorange gelbe Nadeln.

Mit *p*-Diazonitrobenzol in schwach essigsaurer Lösung entsteht ein gelbroter Farbstoff, der sich in Alkalien violettblau löst (mit 1 Mol C₆H₄(NO₂)N₂Cl). In alkalischer Lösung werden 2 Mol Nitrodiazodiazobenzol verbraucht (sauer braunrot, alkalisch blauviolett)¹.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Als *Azofarbstoff* S. 351.

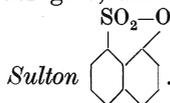
492. α-Naphthol-8-sulfosäure.

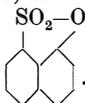


Strahlig krystalline, spröde Krystallmasse (aus Wasser). Hält exsiccator-trocken 1 H₂O. *F.* 106—107°. Nur in sehr feuchter Luft zerfließlich, aber in Wasser äußerst leicht löslich. Gibt das Krystallwasser erst bei 180° ab². Natrium-amalgam spaltet in saurer und alkalischer Lösung α-Naphthol ab³.

Nachweis². Mit *Eisenchlorid* dunkelgrün, dann gelb und rot, das durch vorsichtigen Salzsäurezusatz noch schöner wird.

Ammoniumsalz. Blättchen, leicht löslich in Wasser. Liefert in wässriger Lösung mit diazotierter α-Naphthylamin-4-sulfosäure einen rotgelben Farbstoff (sauer gelb, alkalisch intensiv blauviolett).



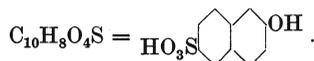
Sulton . Durch Sublimieren der Säure. Lange Prismen, *F.* 154° (aus Benzol). Siedet fast unzersetzt⁴. Unlöslich in kalter Lauge.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Als *Azofarbstoff* S. 351.

C ₁₀ H ₈ O ₄ S	M. G. 224
C	53,6 %
H	3,6 %
S	14,3 %

493. β-Naphthol-6-sulfosäure, SCHAEFFERS Säure.



Kleine, blättrige Krystalle, *F.* 125° (aus Wasser). Nicht zerfließlich⁵. Die wässrige Lösung der Salze fluoresciert schwach blau⁶.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* schwach grüne Färbung⁵.

*Ammoniumsalz*⁷. Lange, flache Prismen. 100 T. Wasser lösen bei 24° 3 T. Salz.

*Natriumsalz*⁸. Fast unlöslich in siedendem 90proz. Alkohol.

*Bleisalz*⁵. Kleine, silberglänzende, sehr leichte Blättchen, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

¹ FRIEDLÄNDER, TAUSSIG: B. **30**, 1461 (1897).

² ERDMANN: A. **247**, 348 (1889).

³ FRIEDLÄNDER, LUCHT: B. **26**, 3031 (1893).

⁴ SCHULTZ: B. **20**, 3162 (1887).

⁵ SCHAEFFER: A. **152**, 296 (1869).

⁶ ARMSTRONG, GRAHAM: Soc. **39**, 136 (1881).

⁷ MELDOLA: Soc. **39**, 41 (1881).

⁸ DRP. 18027 (1881).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Nach VAUBEL S. 351. Die Säure nimmt 1 Atom Brom auf.

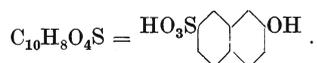
Als *Azofarbstoff* S. 351. Kuppelt viel rascher als Croceinsäure¹.

Neben 2, 3, 6-*naphtholdisulfosaurem Natrium* (*R-Salz*)². Man bestimmt zuerst in einer Probe den Gesamtgehalt an kuppelbarer Substanz mit Diazoniumlösung, löst eine weitere Probe in möglichst wenig Wasser und fällt das R-Salz mit dem 20fachen Volumen an 96proz. Alkohol. Man schüttelt 1/2 Stunde, saugt ab und bestimmt das R-Salz im Rückstand, die Monosulfosäure im Extrakt.

Oder man löst nach der Gesamtbestimmung 5 g der Probe in 10 ccm Wasser, gibt 5 ccm 30proz. Salzsäure und 2,5 ccm 40proz. Formaldehyd zu, erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade und eliminiert so das Schaeffersalz. Die Differenz gegen die Gesamtbestimmung gibt den Gehalt an Monosulfosäure.

Über eine jodometrische Trennungsmethode siehe a. a. O.

494. β -Naphthol-7-sulfosäure.



Wasserhaltige Nadeln, *F.* 89°³ (aus starker Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol³. Die Lösungen der Salze fluorescieren blau⁴.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* in neutraler Lösung dunkelblaue Färbung⁵.

*Bariumsalz*³ wird über Schwefelsäure wasserfrei. Undeutliche Prismen. Schwer löslich in Wasser.

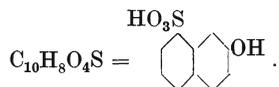
*1-Nitroso- β -Naphthol-7-sulfosäure*³. Natriumsalz goldgelbe, glänzende Nadeln mit 2 H₂O.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Als *Azofarbstoff* S. 351.

Nach VAUBEL S. 351. Die Säure nimmt 1 Atom Brom auf.

495. β -Naphthol-8-sulfosäure, Croceinsäure.



Die Lösung der freien Säure spaltet beim Eindampfen, ebenso mit Natriumamalgam, β -Naphthol ab⁶.

Nachweis. *Natriumsalz*^{7, 8}. Glänzende, 6seitige Blättchen (aus Wasser). In 90proz. Alkohol leicht löslich (Trennung von β -Naphthol-6-sulfosäure)⁸.

*Zinksalz*⁷. Nadeln mit 2 H₂O (aus Wasser).

*Bleisalz*⁷ mit 2 1/2 H₂O. Glänzende Rhomboeder (aus Wasser oder verd. Alkohol).

Croceingelb. Im Gegensatz zu ihren Isomeren wird Croceinsäure durch 50proz. Salpetersäure schon beim mehrtägigen Stehen bei 30—40° nitriert. Die Dinitrocroceinsäure (Croceingelb) bildet ein in sehr schönen, goldgelben, schwer löslichen Blättchen krystallisierendes Dikaliumsalz (aus Wasser), das mit verdünnten Säuren das Monokaliumsalz (lange, gelbe Nadeln) gibt⁹.

¹ DRP. 26231 (1883); 30077 (1884).

² FIERZ-DAVID: *Farbenchemie* 1924, 252.

³ WEINBERG: B. **20**, 2907 (1887).

⁴ BAEYER, DUISBERG: B. **20**, 1431 (1887).

⁵ DRP. 42112 (1886).

⁶ FRIEDLÄNDER, LUCHT: B. **26**, 3031 (1893).

⁷ CLAUS, VOLZ: B. **18**, 3156 (1885).

⁸ DRP. 18027 (1881).

⁹ DRP. 18027 (1881). — NIETZKI, ZÜBELEN: B. **22**, 454 (1889).

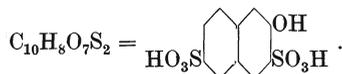
Trennung von *Schaeffersäure* durch die Brommethode: VAUBEL: Z. anal. **33**, 93 (1894).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Als *Azofarbstoff* S. 351.

$C_{10}H_8O_4S$	M. G. 224
C	53,6 %
H	3,6 %
S	14,3 %

496. β -Naphthol-3, 6-disulfosäure, R-Säure.



Zerfließliche, seidengänzende Nadeln¹. Die Salze zeigen in wässriger Lösung blaugrüne Fluoreszenz, namentlich auf Zusatz von Ammoniak^{1, 2}. Wird von Natriumamalgam in β -Naphthol-6-sulfosäure übergeführt³.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* Blaufärbung².

Natriumsalz¹. Nadelchen (aus Wasser). Läßt sich aussalzen. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. Die heiß gesättigte Lösung gelatiniert beim Erkalten².

Beim Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° entsteht die schwer lösliche, in Nadeln krystallisierende 1, 3-Naphthylendiamin-6-sulfosäure (aus Wasser), die sehr charakteristische Reaktionen gibt^{2, 4}. Siehe DRP. 93595 (1897); 96669 (1898); 109063 (1899).

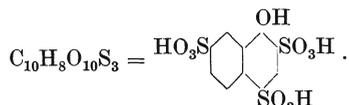
Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Nach VAUBEL S. 351. Die Säure nimmt 1 Atom Brom auf.

Als *Azofarbstoff* S. 351. Siehe auch S. 353.

$C_{10}H_8O_4S_2$	M. G. 304
C	39,5 %
H	2,6 %
S	21,1 %

497. α -Naphthol-2, 4, 7-trisulfosäure.



Feine Nadelchen⁵ (aus Wasser). Natriumamalgam in schwach saurer Lösung führt in α -Naphthol-2, 7-disulfosäure über^{6, 7}.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid*^{5, 8} wird die neutrale Lösung blau gefärbt.

Bariumsalz⁷ mit 3 H₂O. Scheidet sich schon in der Hitze in feinen, flimmern-den Kryställchen aus, die selbst in kochendem Wasser fast unlöslich sind (Unterschied von den übrigen Naphtholsulfosäuren).

Trichlorid⁹. Kleine, glänzende Blättchen, nicht unzersetzt schmelzbar (aus Chloroform oder Benzol).

¹ GRIESS: B. **13**, 1956 (1880). ² FRIEDLÄNDER, TAUSSIG: B. **30**, 1462 (1897).

³ FRIEDLÄNDER, LUCHT: B. **26**, 3032 (1893). ⁴ DRP. 89061 (1895).

⁵ LAUTERBACH: B. **14**, 2028 (1881). ⁶ FRIEDLÄNDER, LUCHT: B. **26**, 3031 (1893).

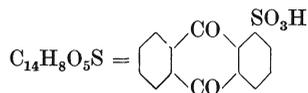
⁷ FRIEDLÄNDER, TAUSSIG: B. **30**, 1463 (1897). ⁸ DRP. 77996 (1894).

⁹ CLAUS, MIELCKE: B. **19**, 1182 (1886).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.
Als *Azofarbstoff* S. 351.

$C_{10}H_8O_{10}S_3$	M. G. 384
C	31,2%
H	2,1%
S	25,0%

498. Anthrachinon- α -sulfosäure.



Hellgelbe Blättchen mit 3 H₂O¹ (aus Wasser durch Salzsäure), wasserfreie, fast farblose Blättchen (aus Eisessig), *F.* 214°² (korr.²). Äußerst leicht löslich in Wasser¹.

Nachweis. *Natriumsalz*^{1, 3} mit 1 H₂O. Goldgelbe, perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). In Wasser von 18° zu 1,18%, bei 100° zu 5,1% löslich.

Kaliumsalz^{1, 4, 5}. Hellschwefelgelbe, stark glänzende Blättchen (durch Aus-salzen in der Hitze). In Wasser von 18° löslich zu 1,086%, bei 100° zu 3,81%. In gesättigter Chlorkaliumlösung unlöslich. In einer Lösung 2 : 1 bei 20° zu 0,006%, in Mutterlauge vom α -Salz zu 0,26%.

*Bleisalz*². Goldgelbe Nadelchen, in siedendem Wasser gut löslich.

*Chlorid*⁶. Feine, gelbe Nadeln, *F.* 218° (aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol).

*Anilinsalz*². Gelbliche Nadeln, *F.* 291° (aus Wasser).

*Chinolinsalz*⁷. Nadeln, *F.* 195° (aus Alkohol).

*Pyridinsalz*⁷. Nadeln, *F.* 158° (aus Alkohol).

Anilid^{2, 6}. Goldgelbe Nadeln, *F.* 216° (korr.) aus Toluol.

*Methylester*⁸. Hellorangefarbene Krystalle, *F.* 192—193°. Im Vakuum von 0,3—0,6 mm bei 150° sublimierbar.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Nach LAUER⁹. Das Kaliumsalz wird mit Chlorkaliumlösung 2 : 1 gewaschen und dann vorgegangen wie beim Silbersalz S. 356.

Nachweis und Bestimmung durch *Überführung in α -Chloranthrachinon*¹⁰. 4 T. Kaliumsalz werden mit 17 T. konz. Salzsäure und 120 T. Wasser unter Rühren 1 Stunde gekocht, während 4 T. Natriumchlorat in 20 T. Wasser durch den Kühler zutropfen. Ausbeute 98% an α -Chloranthrachinon. Gelbe Nadeln, *F.* 162° (korr.) aus Alkohol⁷ oder Toluol².

Durch Erhitzen des Sulfochlorids auf 220° erhält man 60% α -Chloranthra-chinon².

Zur *Unterscheidung von der β -Säure* kann auch das Verhalten gegen Ammoniak und Zinkstaub dienen, mit denen α -Salz tiefrotgelbe, β -Salze braungelbe Färbung gibt³.

$C_{14}H_8O_5S$	M. G. 288
C	58,3%
H	2,8%
S	11,1%

¹ FIERZ-DAVID: *Hel.* **10**, 199 (1927).

² ULLMANN, KERTÉSZ: *B.* **52**, 547 (1919).

³ DÜNSCHMANN: *B.* **37**, 332 (1904).

⁴ DRP. 149801 (1904).

⁵ LAUER: *J. pr.* (2) **130**, 191 (1931).

⁶ ULLMANN, KERTÉSZ: *B.* **52**, 546 (1919). — FIERZ-DAVID: *Hel.* **10**, 202 (1927).

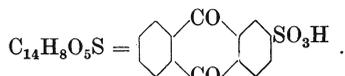
⁷ PERKIN, SEWELL: *Soc. Ind.* **42**, 30 (1923).

⁸ COPPENS: *Rec.* **44**, 907 (1925).

⁹ LAUER: *J. pr.* (2) **130**, 187 (1931).

¹⁰ DRP. 205195 (1908). — ULLMANN, OCHSNER: *A.* **381**, 2 (1911).

499. Anthrachinon- β -sulfosäure.



Citronengelbe, glänzende Blättchen mit 3 H₂O (aus Wasser durch konz. Salzsäure). Löslich in Wasser 1 : 1,5. Wasserfrei aus Eisessig. Zersetzt sich ohne eigentlichen F.^{1,2}.

Nachweis. *Natriumsalz* („Silbersalz“) mit 1 H₂O. Nur wenn das Salz nicht ganz rein ist, entstehen silberglänzende Blättchen³. Das reine² Salz bildet bräunlichgelbe Würfel. Löslich in Wasser von 18° zu 0,83%, bei 100° zu 21,0%. In gesättigter Chlornatrium- und Chlorkaliumlösung unlöslich. In Kochsalzlösung 2 : 1 löslich zu 0,0036%, Mutterlauge vom Silbersalz zu 0,13—0,14%.

*Kaliumsalz*². Bräunlichgelbe Blättchen. Löslich in Wasser von 18° zu 0,89%, bei 100° zu 12,4%.

Chlorid. Verfilzte, hellgelbe Nadelchen (aus Benzol oder Chlorbenzol²), gelbliche Blättchen, F. 197° (aus Toluol⁴).

Methylester^{5,6}. Blättchen, F. 163,6—164,2° (aus trockenem Äther). Im Hochvakuum sublimierbar.

Äthylester^{5,6}. Blättchen, F. 138—141° (aus trockenem Äther).

Anilinsalz^{7,8}. Silberweiße Nadeln, F. 314° (aus Wasser).

*Methylanilinsalz*⁸. Feine Nadeln, F. 202—203° (aus Alkohol).

*Dimethylanilinsalz*⁸. Nadeln, F. 192—194° (aus abs. Alkohol).

*Chinolinsalz*⁸. Platten, F. 225° (aus Alkohol).

*Amid*⁴. Lange, gelbe Nadeln, F. 261° (aus Eisessig).

*p-Toluidinsalz*⁸. Nadeln, F. 308° (aus Alkohol).

α -*Naphthylaminsalz*⁸. Nadeln, F. 253°.

β -*Naphthylaminsalz*⁸. F. 295°.

Anilid^{2,4}. Lange, braune Prismen, F. 193° (aus Alkohol oder Eisessig).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise⁸.

Überführung in β -Chloranthrachinon nach der Chloratmethode^{6,9,10} gelingt bei genügend langer Einwirkung mit 97—98% Ausbeute. β -Chloranthrachinon schwach gelbe Nadeln, F. 210° (korr.) aus Benzol. Sublimierbar.

Nach LAUER¹¹. Silbersalz mit Kochsalzlösung 2 : 1 säurefrei waschen, bei 180° in mehreren Stunden Krystallwasser austreiben. Kontrolle der Reinheit Schmelzpunkt des β -Chloranthrachinons.

Bestimmung nach PERKIN, SEWELL⁸. Nach LAUER¹¹ nur bei Verwendung ziemlich reiner Salze (also nicht zur Analyse technischer Salze oder Sulfierungs-laugen) zu verwenden.

Die Alkalisalze werden mit Salzsäure und Anilinchlorhydrat umgesetzt, das sulfosaure Anilin in siedendem Wasser suspendiert und mit Natronlauge titriert. Oder man suspendiert das Salz in abs. Alkohol, führt mit alkoholischem Kali in das Kaliumsalz über und macht eine Kaliumbestimmung.

Trennung von α - und β -Säure. Bei der α -Sulfierung werden die Kaliumsalze gefällt. Man filtriert bei 60° die Hauptmenge des α -Salzes ab. Der Rest desselben, das β -Salz und etwas 1, 5-Disulfonat, fallen bei Zimmertemperatur. Man wäscht mit Chlorkaliumlösung das Disulfonat heraus und verwandelt den Rück-

¹ GRAEBE, LIEBERMANN: A. **160**, 131 (1871).

² FIERZ-DAVID: Hel. **10**, 218 (1927).

⁴ MACHOUL: B. **13**, 692 (1880).

⁶ COPPENS: Rec. **44**, 907 (1925).

⁸ PERKIN, SEWELL: Soc. Ind. **42**, 27 (1923).

¹⁰ LAUER: J. pr. (2) **130**, 192 (1931).

³ PERGER: J. pr. (2) **19**, 218 (1879).

⁵ HEFFTER: B. **28**, 2261 (1895).

⁷ ULLMANN, KERTÉSZ: B. **52**, 549 (1919).

⁹ ULLMANN, KNECHT: B. **44**, 3128 (1911).

¹¹ LAUER: J. pr. (2) **130**, 186 (1931).

stand in Chloranthrachinone. Den Gehalt an beiden Isomeren ersieht man aus dem Schmelzpunkt (s. unten).

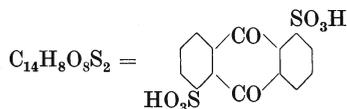
Um geringe Mengen α -Sulfosäure in β -Säure aufzufinden, scheidet man¹ die Hauptmenge des Silbersalzes rein ab. Die Mutterlauge enthält Disulfonate und α -Salz. Man kalkt, extrahiert mit kochendem Wasser und kocht mit Soda um. Behandelt man die eingedampfte Lösung bei 180° mit 85proz. Schwefelsäure und etwas Quecksilber, dann spaltet das α -Salz Anthrachinon ab.

Mischschmelzpunkte von α - und β -Chloranthrachinon².

α -Chloranthrachinon %	β -Chloranthrachinon %	F.
100	0	162°
88	7,8	156,5°
84,5	15,5	153°
79,6	20,4	149°
75,6	24,4	144°
69,3	30,7	152,5°
60,2	39,8	164,5°
49,8	50,2	175°
40,6	59,4	184,5°
29,4	70,6	194°
19,4	80,6	200°
9,9	90,1	205,5°
0	100	208,5°

$C_{14}H_8O_5S$	M. G. 288
C	58,3%
H	2,8%
S	11,1%

500. 1,5-Anthrachinondisulfosäure (*o*-Disulfosäure).



Zu Rosetten angeordnete, längliche Tafeln (aus schwach verdünnter Ameisensäure). Glänzende, gelbe Nadeln mit 4 H₂O (aus Wasser durch Salzsäure), schwefelgelbe, glänzende, rhombenförmige, große, zu Aggregaten vereinigte Tafeln (aus mit $\frac{1}{10}$ Wasser verdünntem, siedendem Eisessig). Nicht hygroskopisch. F. 310 bis 311° (u. Zers.).

Nachweis. *Kaliumsalz.* Quadratische Blättchen mit abgerundeten Ecken, oft Rosetten³. Wasserfrei. Löslich in Wasser bei 18° 1 : 145, bei 100° 1 : 28⁴. Von gesättigter Chlorkaliumlösung nehmen bei 20° 100 ccm 0,096 g Salz auf, von Chlorkaliumlösung 2 : 1 0,455 g⁵.

*Dichlorid*⁴. Gelbe, stark glänzende, flache Nadeln, F. 265—270° (u. Zers.) aus Nitrobenzol.

*Diamid*⁴. F. über 350°. Sehr schwer löslich.

*Anilinsalz*⁶ mit 3 H₂O, orangegelbe Krystalle, ohne F. verliert das Wasser bei 100°.

*Methylanilinsalz*⁶. Orangegelbe Platten, F. 251° (aus Alkohol).

*Pyridinsalz*⁴. Gelbliche Blättchen, F. 245—246° (aus Alkohol).

*Dianilid*⁴. Rötlichgelbe Prismen, F. 269—270° (u. Zers.) aus Nitrobenzol.

¹ DÜNSCHMANN: B. **37**, 331 (1904).

² LAUER: Privatmitteilung.

³ SCHMIDT: B. **37**, 68 (1904).

⁴ FIERZ-DAVID: Hel. **10**, 202 (1927).

⁵ LAUER: J. pr. (2) **130**, 192 (1931).

⁶ PERKIN, SEWELL: Soc. Ind. **42**, 27 (1923).

Calciumsalz mit 3 H₂O. Rhombische, gelbe Tafeln. Gleich löslich (1 : 108) in kaltem und siedendem Wasser.

Bestimmung durch *Titration* mit n_{10} -Lauge und Methylrot als Indicator: FIERZ-DAVID: Hel. 10, 203 (1927).

Bestimmung als *1, 5-Dichloranthrachinon*. 1. Durch Erhitzen mit Thionylchlorid wird das Sulfochlorid bei 220° mit 93proz. Ausbeute in das Dichloranthrachinon verwandelt^{1, 2}.

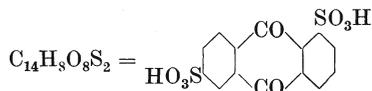
2. Das Kaliumsalz wird mit Salzsäure und Natriumchlorat³ behandelt (S. 355). Ausbeute 97—98%^{4, 5}. Siehe auch S. 362.

Das *1, 5-Dichloranthrachinon*^{1, 4, 6} bildet citronengelbe, glänzende Nadeln, *F.* 251,5° (korr.) aus Toluol, Chlorbenzol oder Nitrobenzol. Durch Vakuumsublimation erhält man zentimeterlange, stark glänzende Spieße.

Die als Zwischenprodukt entstehende *1-Chloranthrachinon-5-sulfonsäure* krystallisiert aus Salzsäure oder Eisessig mit 4 H₂O. Rhombische, stark glänzende, citronengelbe Prismen, *F.* 236—237° (u. Zers.).

C ₁₄ H ₈ O ₈ S ₂	M. G. 368
C	45,6%
H	2,2%
S	17,4%

501. 1, 6-Anthrachinondisulfosäure.



Luftbeständige Krystalle mit 5 H₂O. Gibt im Vakuum 2½ H₂O ab und bildet dann ein ebenfalls luftbeständiges Hydrat mit 2½ H₂O. Die entwässerte Säure, ein grauweißes Pulver, nimmt dementsprechend an der Luft nur 2½ H₂O auf. Das Pentahydrat krystallisiert aus Salzsäure in stark glänzenden Nadeln, aus Eisessig in goldgelben, glasglänzenden, dicken Prismen, *F.* 215—217°⁷.

Nachweis. *Natriumsalz* mit 3 H₂O^{6, 7}. Gelbe Nadeln. 100 ccm Wasser lösen bei 20° 4,002 g Salz, gesättigte Kochsalzlösung 0,228 g, Kochsalzlösung 2 : 1 2,332 g.

*Dichlorid*⁷. Gelbe, glänzende Nadeln, *F.* 197—198° (u. Zers.) aus Nitrobenzol (in dem es leicht löslich ist) oder Chlorbenzol. Schwer verseifbar.

*Dianilid*⁷. Gelbes, krystallines Pulver, *F.* 227—228° (u. Zers.) aus Anisol oder Chlorbenzol. Beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man ein Additionsprodukt, gelbe Krystalle, *F.* 142—143°.

Beim Erhitzen mit *Thionylchlorid* (10 Stunden) auf 180—190° erhält man 1, 6-Dichloranthrachinon in 75—85proz. Ausbeute⁷.

Die Reaktion mit *Chlorat und Salzsäure* verläuft schwerer als bei den α-Sulfosäuren, gibt aber schließlich auch 97—98° Ausbeute.

Die als Zwischenprodukt entstehende *1-Chloranthrachinon-6-sulfosäure* bildet stark glänzende, gelbe Blättchen mit 3 H₂O, *F.* 248—249° (u. Zers.) aus Eisessig⁷.

¹ FIERZ-DAVID: Hel. 10, 202 (1927). ² DRP. 284976 (1914).

³ HANS MEYER: M. 36, 726 (1915). — DRP. 271681 (1914); 280739 (1914).

⁴ ULLMANN, KNECHT: B. 44, 3129 (1911).

⁵ DRP. 205195 (1908); 205913 (1908).

⁶ LAUER: J. pr. (2) 130, 192 (1931).

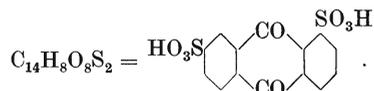
⁷ FIERZ-DAVID: Hel. 10, 207, 212 (1927).

1, 6-Dichloranthrachinon krystallisiert aus Ligroin¹, Anisol oder Eisessig^{2, 3}. *F.* 204,5°, feine, glänzende, gelbe Nadeln.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₁₄ H ₈ O ₈ S ₂	M. G. 368
C	45,6%
H	2,2%
S	17,4%

502. 1, 7-Anthrachinondisulfosäure.



Gelbes Krystallpulver mit 4 H₂O, *F.* 120° (im Krystallwasser) aus Eisessig. Hygroskopisch ohne zu zerfließen. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich⁴.

Nachweis. *Natriumsalz* mit 2 H₂O^{3, 4}. Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser von 20° zu 10,1%, gesättigter Kochsalzlösung 1,65%, Kochsalzlösung 2 : 1 0,943%.

*Dichlorid*⁴. Stark glänzende Tafeln, *F.* 231—232° (aus Nitrobenzol).

*Dianilid*⁴. Gelbe Prismen, *F.* 237—238° (aus Anisol oder Chlorbenzol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Nach der Chloratmethode. Die Umsetzung ist hier so leicht wie bei den α-Sulfosäuren. Ausbeute 97—98%³. 1, 7-Dichloranthrachinon^{3, 4} feine, glänzende Nadelchen, *F.* 215° (aus Nitrobenzol)^{3, 4}. Die als Zwischenprodukt entstehende 1-Chloranthrachinon-7-sulfosäure krystallisiert nicht. Kaliumsalz wasserhaltiges, gelbes Krystallpulver. Löslich in Wasser 1 : 50. Calciumsalz mit 2 H₂O gelbe Krystalle, löslich in Wasser 1 : 75.

Die *Thionylchloridreaktion* liefert keine befriedigenden Resultate.

Bestimmung von 1, 6- und 1, 7-Anthrachinondisulfosäure nebeneinander gelingt nach LAUER⁵ angenähert folgendermaßen: Beim Filtrieren und Waschen der 2, 6- und 2, 7-Disulfonate mit Kochsalzlösung 2 : 1, was in diesem Falle am besten durch Anrühren geschieht, gehen die Natriumsalze der 1, 6- und 1, 7-Disulfosäuren und ebenso die Oxysulfosäuren praktisch quantitativ in Lösung. Diese Lösung wird geteilt. In einem aliquoten Teil verwandelt man die Sulfosäuren durch Behandeln mit Chlorat und Salzsäure in die entsprechenden Chloranthrachinone. Man erhält so ein Gemisch von 2, 7-, 1, 6- und 1, 7-Dichloranthrachinon, sowie Chloroxyanthrachinonen. Die letzteren lassen sich dem Gemisch durch Auskochen mit verd. Natronlauge entziehen. Der zweite Teil obiger Lösung wird mit Kalk von der Schwefelsäure befreit und nach dem Umkochen der Calciumsalze zu Natriumsalzen zur Trockne gedampft. Das erhaltene Salzgemisch wird mit wasserhaltiger Schwefelsäure und etwas Quecksilber behandelt, wobei 20 g des Salzgemisches mit 0,1 g Quecksilber und 10 T. 85proz. Schwefelsäure 8 Stunden auf 190—195° erhitzt werden. Dann wird mit Wasser verdünnt und wie eine Monosulfierung aufgearbeitet. Das Silbersalz wird gewogen und auf Disulfosäure umgerechnet.

C ₁₄ H ₈ O ₈ S ₂	M. G. 368
C	45,6%
H	2,2%
S	17,4%

¹ DRP. 254450 (1912).

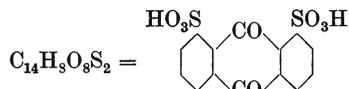
³ LAUER: J. pr. (2) 130, 192 (1931).

⁵ LAUER: J. pr. (2) 130, 189, 196 (1931).

² FIERZ-DAVID: Hel. 10, 207, 212 (1927).

⁴ FIERZ-DAVID: Hel. 10, 209, 213 (1927).

503. 1, 8-Anthrachinondisulfosäure, γ -Säure.



Lange, hellgelbe Nadeln¹ mit 5 H₂O² (aus Salzsäure), *F.* 293—294° (u. Zers.).
Nachweis. *Kaliumsalz*¹. Lange, feine, gelbe Nadeln mit 2 H₂O². Löslichkeit in Wasser bei 18° 1 : 565, bei 100° 1 : 45. In 100 ccm gesättigter Chlorkaliumlösung lösen sich bei 20° 0,066 g, Chlorkaliumlösung 2 : 1 0,102 g³.

*Calciumsalz*² mit 5½ H₂O. Farblose Nadeln. Löslich in Wasser von 18° 1 : 1400, von 100° 1 : 88.

*Bariumsalz*² mit 3½ H₂O. Farblose Nadeln, in kaltem und siedendem Wasser gleich schwer löslich (1 : 3600).

*Dichlorid*². Gelbe, derbe Prismen, *F.* 222—223° (u. Zers.). Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich leicht in Chlorbenzol, schwer in Eisessig. Ziemlich leicht verseifbar.

*Anilinsalz*⁴. Nadeln (aus Alkohol), Platten (aus verd. Alkohol). Hat keinen *F.*

*Dimethylanilinsalz*⁴. Platten, *F.* 278° (aus Alkohol).

*Dianilid*². Fein krystallines Pulver, *F.* 237—238° (u. Zers.) aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol. Man reinigt das Rohprodukt durch Waschen mit Äther oder Chloroform.

*Diamid*². *F.* über 340°.

Mit *Thionylchlorid* bei 185° erhält man aus dem Sulfochlorid in schlechter Ausbeute 1, 8-Dichloranthrachinon².

Bestimmung siehe auch S. 362.

Durch *Titration* mit Methylrot oder Phenolphthalein².

Als 1, 8-Dichloranthrachinon (S. 355). Bei genügend langer Einlaufdauer des Chlorats erhält man Dichloranthrachinon mit 97—98% Ausbeute^{3, 5}.

Das 1, 8-Dichloranthrachinon bildet gelbe Nadeln, *F.* 203°³. Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich schwer in Alkohol.

$C_{14}H_8O_8S_2$	M. G. 368
C	45,6%
H	2,2%
S	17,4%

504. 2, 6-Anthrachinondisulfosäure, α -Säure.



Krystallisiert mit 6 H₂O (aus Wasser durch Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslichkeit in Wasser 1 : 1,2⁶.

Nachweis. *Natriumsalz* mit 2 H₂O^{6, 7}. Bräunlichgelbe Nadelchen, 100 ccm gesättigte, wässrige Lösung enthalten bei 18° 3,9 g Salz, bei 100° 18,33 g. 100 ccm gesättigte Kochsalzlösung lösen bei 20° 0,24 g Salz, 100 ccm Kochsalzlösung 2 : 1 lösen 3,1 g, 100 ccm gesättigte Kochsalzlösung + 20% Schwefelsäure lösen 0,29 g Salz. Siehe auch S. 362.

¹ SCHMIDT: B. **37**, 68 (1904).

² FIERZ-DAVID: Hel. **10**, 205, 214 (1927).

³ LAUER: J. pr. (2) **130**, 192 (1931).

⁴ PERKIN, SEWELL: Soc. Ind. **42**, 31 (1923).

⁵ DRP. 228876 (1910). — SCHILLING: B. **46**, 1066 (1913). — FIERZ-DAVID: Hel. **10**, 216 (1927).

⁶ FIERZ-DAVID: Hel. **10**, 221, 226 (1927).

⁷ LAUER: J. pr. (2) **130**, 192 (1931).

*Kaliumsalz*¹, wasserfrei. Kräftig gelbe Nadelchen. 100 ccm gesättigte, wässrige Lösung enthalten bei 18° 1,47 g Salz, bei 100° 7,82 g.

*Bariumsalz*¹ mit 5 H₂O. Hellgelb, mikrokristallinisch. 100 ccm gesättigte, wässrige Lösung enthalten bei 18° 0,043 g, bei 100° 165 g Salz.

*Anilinsalz*². Platten ohne *F.* (aus Alkohol).

*Methylanilinsalz*². Nadeln, *F.* 205—210° (aus Alkohol).

*Dimethylanilinsalz*². Nadeln ohne *F.* (aus Alkohol).

*Chlorid*¹. Gelbe Blättchen, *F.* 250° (aus Chlorbenzol). Schwer verseifbar.

Anilid. *F.* 321°¹.

Bestimmung als 2,6-Dichloranthrachinon mit Chlorat-Salzsäure erfordert sehr lange (mehrere Tage) dauernde Einwirkung, führt schließlich aber doch zu 96 bis 97% Ausbeute³. Hier wie überhaupt für die Verwandlung der Sulfosäuren in Chloranthrachinone empfiehlt es sich, evtl. vorhandene Schwermetallsalze vor dem Zugeben der Salzsäure mit Soda zu fällen.

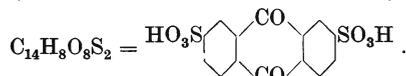
Das 2,6-Dichloranthrachinon^{1,3} bildet gelbe Blättchen, *F.* 291,5° (aus Anisol oder Chlorbenzol).

Das 2-chloranthrachinon-6-sulfosaure Natrium liefert ein in tiefgelben Nadeln krystallisierendes Chlorid, *F.* 202° (aus Chlorbenzol)¹.

Durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₁₄ H ₈ O ₈ S ₂	M. G. 368
C	45,6%
H	2,2%
S	17,4%

505. 2,7-Anthrachinondisulfosäure, β-Säure.



Läßt sich wegen zu großer Löslichkeit nicht krystallisiert erhalten. Zersetzt sich beim Erhitzen⁴.

Nachweis. *Natriumsalz*^{4,5} mit 4 H₂O. Bräunlich gelbe Nadeln. Löslich in Wasser von 18° zu 30,53%, in gesättigter Kochsalzlösung bei 20° 1,87%, in Kochsalzlösung 2:1 29%, in gesättigter Kochsalzlösung + 20proz. Schwefelsäure 1,52%.

*Kaliumsalz*⁴ mit 1 H₂O. Stark gelbe Nadeln. Löslich in Wasser von 18° zu 12,17%.

*Dichlorid*⁴. Gelbe Nadeln, *F.* 186° (aus Chloroform oder Anisol).

*Anilid*⁴. *F.* 192°.

*Anilinsalz*². Platten ohne *F.* (aus Wasser).

*Methylanilinsalz*². Nadeln, *F.* 230° (aus Alkohol).

*Dimethylanilinsalz*². Nadeln ohne *F.* (aus Alkohol).

Bestimmung als 2,7-Dichloranthrachinon. Die Überführung gelingt leicht mit 96—97proz. Ausbeute^{4,5}. 2,7-Dichloranthrachinon citronengelbe, verfilzte Nadelchen, *F.* 231—232°^{6,7} (aus Anisol), quadratische Blättchen oder

¹ FIERZ-DAVID: Hel. **10**, 221, 226 (1927).

² PERKIN, SEWELL: Soc. Ind. **42**, 31 (1923).

³ LAUER: J. pr. (2) **130**, 192 (1931). Nach 48 Stunden konnte HANS WALDMANN (Privatmitteilung) nur 75% Dichloranthrachinon erhalten. Die LAUERSche Ausbeute ist jedenfalls nur sehr schwer zu erzielen.

⁴ FIERZ-DAVID: Hel. **10**, 224 (1927).

⁵ LAUER: J. pr. (2) **130**, 191 (1931).

⁶ ATAK, CLOUGH: E.P. 169732 (1921).

⁷ HANS WALDMANN: Diss. Prag 1927. — WALDMANN, SCHWENK: Z. ang. **45**, 20 (1932).

lange Nadeln (aus Äthylalkohol). Die als Zwischenprodukt entstehende *2-Chloranthrachinon-7-sulfosäure* liefert ein Chlorid, gelbe Nadeln, *F.* 176° (aus Chloroform).

Das *Thionylchloridverfahren*^{1, 2} (bei 220°) ergibt 60% 2, 7-Dichloranthrachinon.

Trennung von 2, 6- und 2, 7-Disulfosäure³. Aus saurer, gesättigter Kochsalzlösung kommen die beiden Säuren praktisch quantitativ heraus. Beim Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung gehen nur ganz geringe Mengen 2, 7-Salz in Lösung. Das so isolierte Salzgemisch kann durch Umlösen aus Wasser und partielle Krystallisation fast quantitativ getrennt werden. Die Analyse erfolgt ebenfalls am besten so, daß mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und nach dem Trocknen durch eine Titration mit Silbernitrat der Kochsalzgehalt bestimmt wird. Die Reinheit wird durch Überführung in die entsprechenden Dichloranthrachinone überprüft.

Trennung von 1, 5- und 1, 8-Anthrachinondisulfosäure⁴. 1, 5- und 1, 8-Disulfosäure entstehen als Nebenprodukte bei der α -Monosulfonierung und als Hauptprodukte bei der α -Disulfonierung. Bei ersterer Operation bleiben sie in der Mutterlauge vom α -Salz. Diese Lauge wird geteilt, aus einer Hälfte die Dichloranthrachinone hergestellt, in der anderen Hälfte durch Abspaltung der α -Sulfogruppen die α - und α β -Sulfosäuren bestimmt. Bei der Disulfonierung erhält man durch entsprechendes Verdünnen und Aussalzen das 1, 5-Salz quantitativ, vom 1, 8-Salz die Hauptmenge in reiner Form. Die Mutterlaugen werden wie bei der α -Monosulfonierung aufgearbeitet.

Man kann auch, wie dies zuerst COPPENS⁵ für die Monochlorprodukte vorgeschlagen hat, aus dem *F.* des Dichloranthrachinongemisches auf die Zusammensetzung des Produktes schließen.

Mischungsschmelzpunkte der Dichloranthrachinone⁶.

<i>1, 5-Dichloranthrachinon</i>	<i>1, 8-Dichloranthrachinon</i>	<i>F.</i>
%	%	
0	100	203°
10	90	196°
25	75	187°
33	67	180°
50	50	200°
60	40	214°
70	30	224°
80	20	234°
85	15	237°
90	10	240°
100	0	245°

α -Chloranthrachinon	<i>1, 5-Dichloranthrachinon</i>	<i>F.</i>
%	%	
100	0	162°
95	5	158°
90	10	153°
80	20	164°
60	40	185°
50	50	195°
25	75	218°
15	85	231°
0	100	245°

¹ FIERZ-DAVID: Hel. **10**, 224 (1927).

³ LAUER: J. pr. (2) **130**, 188 (1931).

⁵ COPPENS: Rec. **44**, 907 (1925).

⁶ HANS WALDMANN: Diss. Prag 1927.

² DRP. 284976 (1914).

⁴ LAUER: J. pr. (2) **130**, 190 (1931).

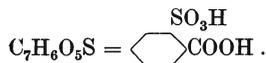
<i>α-Chloranthrachinon</i>	<i>1, 8-Dichloranthrachinon</i>	<i>F.</i>
%	%	
100	0	162°
90	10	152°
80	20	148°
73,3	26,7	144°
68	32	140°
65	35	142°
60	40	146°
50	50	160°
40	60	170°
25	75	184°
0	100	203°
<i>1, 5-Dichloranthrachinon</i>	<i>1, 6-Dichloranthrachinon</i>	<i>F.¹</i>
%	%	
100	0	245°
80	20	232°
60	40	206°
40	60	183°
20	80	186°
0	100	204°
<i>1, 6-Dichloranthrachinon</i>	<i>1, 8-Dichloranthrachinon</i>	<i>F.¹</i>
%	%	
0	100	203°
20	80	185—186°
40	60	167—168°
60	40	170°
80	20	189°
100	0	203—204°
<i>1, 6-Dichloranthrachinon</i>	<i>1, 7-Dichloranthrachinon</i>	<i>F.¹</i>
%	%	
100	0	203—204°
90	10	196°
80	20	190°
70	30	183°
66	40	175°
55	45	171°
50	50	170°
40	60	176°
30	70	184°
20	80	191°
10	90	199°
0	100	206°
<i>2, 6-Dichloranthrachinon</i>	<i>2, 7-Dichloranthrachinon</i>	<i>F.²</i>
%	%	
0	100	231°
9	91	223°
17	83	218°
25	75	221°
32	68	226°
40	60	238°
52	48	253°
63	37	263°
73	27	273°
82	18	180°
92	8	287°
100	0	291°

$C_{14}H_8O_8S_2$	M. G. 368
C	45,6%
H	2,2%
S	17,4%

¹ HANS WALDMANN: Diss. Prag 1927.

² HILDEGARD HAMPEL: Diss. Prag 1928.

506. o-Sulfobenzoesäure.



Nadeln mit 3 H₂O, das bei 105°^{1,2} entweicht (aus Wasser)³, *F.* 69°¹, wasserfrei 134°¹.

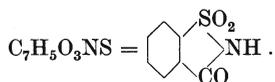
Nachweis. *Anhydrid.* Sublimiert in glänzenden, durchsichtigen Nadeln und Rhomben. Monokline Tafeln (aus Benzol), *F.* 128°⁴.

*o-Sulfobenzamid*³. Prismen mit 1 H₂O, das unter 120° entweicht, *F.* 193 bis 194°⁵ (wasserfrei) aus Wasser oder Alkohol.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₇ H ₆ O ₅ S M. G. 202	
C	41,6%
H	3,0%
S	15,3%

507. Saccharin.



Schöne, monokline Krystalle⁶ (aus Aceton oder Essigsäure), rhombische Blättchen (aus Wasser)⁷, dicke Prismen (aus Alkohol)⁷. Sublimiert im Vakuum in langen, dünnen, 3seitigen Tafeln, *F.* 224° (u. Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (Unterschied von Rohrzucker). 550mal süßer als Rohrzucker⁸.

Prüfung: D.A.B. VI, 591 (1926). (Natriumsalz.)

Nachweis. *Natriumsalz*⁹ mit 2 H₂O (Saccharinum soluble, Krystallöse). An der Luft verwitternde Krystalle.

*p-Nitrobenzylester*¹⁰. *F.* 174,5° (aus 42proz. Alkohol).

Phenacyl ester. *F.* 120° (aus verd. Alkohol)¹¹.

*Überführung in Salicylsäure*¹². Man schmilzt 20—30 Minuten bei 220 bis höchstens 250° mit Ätznatron. Ausbeute ca. 30%. Noch 1 mg im Liter nachweisbar.

*Sulfophenolphthalein*¹³. Man dampft mit 10proz. Salzsäure zur Trockene, löst den Rückstand in etwas Phenol und tropft die Schmelze auf Phosphorpentoxid. Roter Farbstoff, in Wasser gelb löslich, auf Alkalizusatz blaurot. Vanillin, das eine ähnliche Reaktion gibt, muß vorerst mit Chloroform-Äther (1:1) entfernt werden.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise¹⁴. 1 ccm ⁿ/₁₀-Lauge = 0,018311 g Saccharin.

¹ KRANNICH: B. **33**, 3485 (1900).

² TAVERNE: Rec. **25**, 52 (1906).

³ FAHLBERG, BARGE: B. **22**, 756 (1889).

⁴ REMSEN, DOHME: Am. **11**, 341 (1889). — COBB: Am. **35**, 499 (1906).

⁵ WILSON: Am. **30**, 364 (1903).

⁶ POPE: Soc. **67**, 986 (1895).

⁷ FAHLBERG, REMSEN: B. **12**, 470 (1879). — Ullmann II, 356 (1915).

⁸ V. Meyer, Jacobson II, 1, 772 (1902).

⁹ D.A.B. VI, 591 (1926).

¹⁰ LYONS, REID: Am. soc. **39**, 1744 (1917).

¹¹ RATHER, REID: Am. soc. **41**, 83 (1919).

¹² SCHMITT: Z. anal. **27**, 397 (1888). — LEYS: Ch. Ztg. **25**, 424 (1901). — VAN DER HEIDE, LOHMANN: Z. Nahr. **41**, 230 (1921). — FRESSENIUS, GRÜNHUT: Z. anal. **60**, 353 (1921). — REIF: Z. Nahr. **46**, 217 (1923).

¹³ KLOSTERMANN, SCHOLTA: Z. Nahr. **31**, 67 (1916). — SCHOWALTER: Z. Nahr. **38**, 185 (1919).

¹⁴ HANS MEYER: M. **21**, 945 (1900). — GLÜCKSMANN: Pharm. Post **34**, 234 (1901).

Neben *Parasaccharin*¹. Enthält das Gemenge *G* (etwa 1 g) x T. Saccharin und $(G - x)$ T. Parasaccharin und ist $c = 54,59$ ccm n_{10}° -Lauge, so erhält man durch die Titration

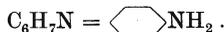
$$\% \text{ Saccharin} = \frac{2,01256 \times c - 100 G}{0,09869 \times G}, \quad \% \text{ Parasaccharin} = 100 - \frac{2,01256 \times c - 100 \times G}{0,09868 \times G}.$$

Über Saccharinanalyse und Bestimmung siehe ferner RICHMOND, HILL: Soc. Ind. **37**, Nr. 14 (1918). — BEYER: Ch. Ztg. **43**, 538 (1919). — SCHOWALTER: Z. Nahr. **83**, 185 (1919). — REIF: Z. Nahr. **46**, 217 (1923).

Mikrochemischer Nachweis. DENIGÉS: Schweiz. Ap.Ztg. **59**, 453 (1921). — FRITSCH: Arch. f. Ch. **11**, 1918. Siehe BEYER: Ch. Ztg. **44**, 437 (1920).

C ₇ H ₅ O ₃ NS	M. G. 183
C	45,9%
H	2,7%
N	7,6%
S	17,2%

508. Anilin.



Farbloses Öl von schwachem, charakteristischem Geruch², $F. -7^{\circ}3$, $Kp_{-760} 184,25^{\circ}4$, $Kp_{-200} 138,8^{\circ}$, $Kp_{-10} 69,2^{\circ}5$. Löslich in Wasser von 22° zu $3,481\%$ ⁶.

Nachweis. *Indophenolreaktion*^{2,7}. Die wässrige Lösung gibt mit Calcium- oder Natriumhypochlorit (Überschuß vermeiden!) purpurviolette Färbung. Empfindlichkeit 1 : 26000. Schüttelt man mit Äther aus, so färbt er sich violett, die wässrige Lösung blau. Am besten unterschichtet man die Anilinlösung tropfenweise mit dem Hypochlorit, an dessen Stelle man auch eine angesäuerte 15proz. Chloraminlösung verwenden kann⁸.

Mit einer Lösung von *Natriumkobaltnitrit*⁹ $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ gibt Anilinlösung einen ziegelroten Niederschlag. Sehr empfindlich.

Mit 20proz. *Trichloressigsäure*¹⁰ fällt das Salz $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{CCl}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, perlmutterglänzende Blättchen. In Wasser von 15° zu $3,28\%$ löslich.

Carbylaminreaktion: M. 503.

Auf Zusatz eines Tropfens *Kaliumpyrochromatlösung*¹¹ zu in konz. Schwefelsäure gelöstem Anilin unbeständige Blaufärbung.

Chlorhydrat. $F. 198^{\circ}$, $Kp_{-760} 245^{\circ}12$.

Acetanilid S. 366.

*p-Toluolsulfonat*¹³. $F.$ (nach Trocknen bei 110°) $238,4^{\circ}$ (korr.) aus Wasser.

α -Naphthalinsulfonat^{13,14}. $F. 183^{\circ}$ (aus Wasser).

*p-Nitrobenzylanilin*¹⁵. Tiefgelbe Krystalle, $F. 168^{\circ}$ (aus Alkohol).

Nachweis neben und **Trennung** von *o-* und *p-Toluidin*. Beim Kochen der schwach salzsaurer Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid geben Anilin und

¹ BEYER: Ch. Ztg. **55**, 509 (1931).

² RUNGE: A. phys. **31**, 65, 513 (1833).

³ DE FORCRAND: C. r. **136**, 945 (1903).

⁴ LUGININ: A. ch. (7) **27**, 116 (1902).

⁵ KAHLBAUM: Z. phys. **26**, 601 (1898).

⁶ HERZ: B. **31**, 2671 (1898).

⁷ RASCHIG: Z. ang. **20**, 2065 (1907). — ROSENTHALER: Arch. **265**, 109 (1927).

⁸ ROJAHN, STRUFFMANN: Ap.Ztg. **41**, 858 (1926).

⁹ PARRI: Giorn. farm. chim. **72**, 5 (1923).

¹⁰ FLORENCE: Bull. (4) **41**, 1097 (1927).

¹¹ BEISSENHIRTZ: A. **87**, 376 (1853).

¹² ULLMANN: B. **31**, 1699 (1898).

¹³ NOLLER, LIANG: Am. soc. **54**, 670 (1932).

¹⁴ FORSTER, KEYWORTH: Soc. Ind. **43**, 299 (1924).

¹⁵ LYONS: J. Am. pharm. ass. **21**, 224 (1932).

o-Toluidin flockige, blaugrüne Fällung, p-Toluidin intensiv bordeauxrote Färbung¹.

Erwärmt man die Lösung der Chlorhydrate mit der äquivalenten Menge *sek. Natriumphosphat*, filtriert und läßt erkalten, so krystallisieren die Phosphate des Anilins und p-Toluidins aus².

Bestimmung durch *Titration* mit Salzsäure und Dimethylgelb ist auf 0,2% genau³. — Mit Kongorot: VAUBEL: J. pr. (2) 52, 74 (1895).

Als *Azofarbstoff*: M. 529. Man kuppelt mit 1-Aminonaphthol-8-disulfosäure⁴ oder besser mit SCHAEFFERScher Säure⁵. Bei kleinen Konzentrationen nicht genau.

*Methode von GIRAUD*⁶. 1 g Anilin wird mit 10 ccm eines Gemisches von 1 T. Essigsäureanhydrid und 10 Volumen Dimethylanilin 1 Stunde stehengelassen, dann nach Wasserzusatz das nicht gebundene Anhydrid mit Barytwasser und Phenolphthalein titriert. Siehe dazu REVERDIN, DE LA HARPE: B. 22, 1005 (1889) — Ch. Ztg. 13, 407 (1889) — Bull. (3) 2, 481 (1889); 7, 211 (1892).

*Methode von BUCHERER*⁷. Man titriert in saurer Lösung unter guter Kühlung mit Natriumnitrit. Der Endpunkt der Reaktion wird mit Jodkaliumstärkepapier erkannt.

*Bromierung nach KOPPESCHAAR*⁸: Anilin nimmt 3 Atome Brom auf. Auch bei sehr großen Verdünnungen sehr genau. Gegen Ende der Rücktitration setzt man ein wenig Alkohol oder Chloroform zu. Direkte Titration von Anilin mit Brom und Indigocarmin als Indicator: PAMFILOW, KINELEWA: Z. anal. 72, 100 (1927); 75, 87 (1928). — Anwendung zur *Wasserbestimmung* in Anilin: DOBRINER, SCHRANZ: Z. anal. 34, 740 (1895).

Bestimmung neben Methyl- und Dimethylanilin: REVERDIN, DE LA HARPE: B. 22, 1004 (1889). — VAUBEL: Ch. Ztg. 17, 465 (1893).

Bestimmung mit Pikrylchlorid: LINKE, PREISSECKER, STADLER: B. 65, 1280 (1932).

*Analyse von Anilin-Toluidin-Gemischen*⁹. 50 ccm der Probe nach BUCHERER titrieren, 25 ccm Probe mit Brom titrieren. g Anilin = 0,58125b — 2,6957a; a = g Nitrit, b = g Bromid, die für 1 l verbraucht werden.

Mikrochemischer Nachweis¹⁰. *Jodplatinat* schwarze, rechteckig bis quadratisch umrissene Einzelkrystalle und Sterne. *Jodjodkalium* + Natriumsulfat: bräunlichrote, rhomboidale Tafeln ohne Dichroismus.

C ₆ H ₇ N	M. G. 93
C	77,4%
H	7,5%
N	15,0%

509. Acetanilid, Antifebrin.



Rhombisch-bipyramidale¹¹ Blätter (aus Wasser), *F.* 113—114°¹².

Prüfung. D.A.B. VI, 1 (1926).

¹ BIEHRINGER, BUSCH: Ch. Ztg. 26, 1128 (1902).

² LEWY: Z. anal. 23, 269 (1884) — B. 19, 2728 (1886).

³ KOLTHOFF: Z. an. 115, 176 (1921). — Methylorange: PAMFILOW: Ind. eng. ch. 18, 764 (1926). ± 5%. — Bromphenolblau, p-Dimethylaminoazobenzol: CARSON: Ind. eng. ch. 17, 62 (1925).

⁴ MINAJEW, SWETLIKOW, FROLOW: C. 1928 I, 1558.

⁵ PAMFILOW, ALEXEJEW: C. 1930 II, 429.

⁶ GIRAUD: Bull. (3) 2, 143 (1889). ⁷ Lunge, Berl IV, 897 (1924).

⁸ REINHARDT: Ch. Ztg. 17, 411 (1893). — VAUBEL: J. pr. (2) 67, 476 (1903). — CALLAN, HENDERSON: Soc. Ind. 41, 161 (1922). — KOLTHOFF: MaBanalyse II, 493 (1928). — DAY, TAGGART: Ind. eng. ch. 20, 545 (1928). ⁹ LIDDEL: Soc. Ind. 44, 506 (1925).

¹⁰ EMICH: Mikrochemie 1926, 235. ¹¹ BÜCKING: Z. Kr. 1, 304 (1877). ¹² D.A.B. VI, 1 (1926).

Nachweis. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit gepulvertem Kaliumpyrochromat rotviolette Färbung¹.

α -Naphthylurethan². *F.* 116—117° (aus Ligroin 100—120°, wobei unlöslicher Dinaphthylharnstoff abgetrennt wird).

Bestimmung durch Verseifen³. Man verseift mit Schwefelsäure nach *M.* 347 und titriert die übergetriebene Essigsäure. Evtl. vorhandenes Phenacetin wird vorher als Perjodid entfernt.

Tribromanilinmethode^{3,4}. Man verseift durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen mit 20 proz. Salzsäure und verfäht dann nach *S.* 366.

Unterscheidung von Phenacetin: RIFAERT: *Pharm. Ztg.* **33**, 383 (1888). — LENZ: *Z. anal.* **27**, 667 (1888). — EKKERT: *Ph. Z.-H.* **4**, 62, 735 (1921).

Nachweis in *Vanillin*. Man schüttelt die ätherische Lösung mit Ammoniakwasser. Der Äther hinterläßt das Acetanilid.

Mikrochemischer Nachweis. SCHOEPP: *J. Pharm.* **1897**, 436. — EMICH: *Mikrochemie* 1926, 236.

C ₈ H ₉ ON M. G. 135	
C	71,1%
H	6,7%
N	10,4%

510. Methylanilin.



Anilinähnlich riechendes Öl, *Kp.*₇₆₀ 193,8°, *Kp.*₁₀₀ 129,8°, *Kp.*₁₀ 79,2°⁵. Gibt mit Chlorkalk keine Farbenreaktion⁶. Gibt kein krystallisierendes Sulfat (Unterschied von Anilin).

Nachweis. Beim Erhitzen mit *Mellitsäureanhydrid*⁷ oder Mellitsäure und Essigsäureanhydrid gelbrote Färbung (Unterschied von Dimethylanilin).

*Platindoppelsalz*⁸. Orangefarbene, derbe Krystalle, *F.* 199° (u. Zers.) aus salzsäurehaltigem Wasser oder aus alkoholischer Salzsäure. Viel schwerer löslich als das Dimethylanilinsalz (Anwendung zur Trennung).

*Pikrat*⁹. Gelbes Krystallpulver, *F.* ca. 134°. Schwer löslich in Benzol.

*Benzylsulfonamid*¹⁰. *F.* 101° (aus verd. Alkohol).

p-Brombenzoylsulfamid¹¹. *F.* 92° (aus 80 proz. Alkohol).

Methylacetanilid, *Exalgin*¹². Lange, prismatische Säulen, *F.* 102—104° (aus Alkohol oder Wasser). 1 g löst sich in 2 ccm Chloroform und wird durch Zusatz von 20 ccm Petroläther nicht ausgeschieden (Unterschied von Acetanilid)¹³. Mikrochemischer Nachweis: SCHOEPP: *J. Pharm.* **1897**, 436.

Nachweis *neben Anilin und Dimethylanilin* mit salpetriger Säure¹⁴. Diazobenzolchlorid und salzsaures Nitrosodimethylanilin bleiben in Lösung, Methylphenylnitrosamin fällt als gelbes Öl aus, das mit Äther ausgeschüttelt werden kann.

¹ TAFEL: *B.* **25**, 412 (1892). — SCHÄR: *Arch.* **232**, 253 (1894).

² FRENCH, WIRTEL: *Am. soc.* **48**, 1737 (1926).

³ ROSE: *Am. J. Pharm.* **95**, 743 (1923).

⁴ SEIDEL: *Am. soc.* **29**, 1091 (1907). — RECLAIRE: *Perf. Rec.* **12**, 280 (1921).

⁵ KAHLBAUM: *Z. phys.* **26**, 606 (1898). ⁶ HOFMANN: *B.* **7**, 526 (1874).

⁷ HANS MEYER, RAUDNITZ: *B.* **63**, 2017 (1930). ⁸ EMDE: *Arch.* **247**, 78 (1909).

⁹ VIGNON, ÉVIEUX: *Bull.* (4) **3**, 1024 (1908).

¹⁰ MARVEL, GILLESPIE: *Am. soc.* **48**, 2943 (1926).

¹¹ MARVEL, SMITH: *Am. soc.* **45**, 2697 (1923).

¹² PAWLEWSKI: *B.* **31**, 662 (1889).

¹³ HIRSCHSOHN: *Z. anal.* **40**, 684 (1901). — Zur Unterscheidung von Acetanilid und Exalgin siehe auch ZOTTER: *Z. anal.* **52**, 698 (1913).

¹⁴ NÖLTING, BRASSON: *B.* **10**, 795 (1877).

Trennung von Anilin. Das Toluolsulfomethylanilin ist in Lauge unlöslich: Ullmann I, 443 (1914).

Bestimmung durch Titration wie Anilin.

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 566.

Neben *Anilin und Dimethylanilin*¹. 1—2 g der Basen werden mit 2—4 g Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde *ohne zu erwärmen* am Rückflußkühler stehengelassen. Dann fügt man 50 ccm Wasser zu und erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbade. Man titriert einen aliquoten Teil, um die überschüssige Essigsäure zu bestimmen und daraus die verbrauchte Menge an Essigsäureanhydrid zu errechnen. Man zieht hiervon die vom Anilin beanspruchte Menge ab; der Rest entspricht dem Methylanilin. GIRAUD² empfiehlt, in Dimethylanilinlösung zu arbeiten. Siehe hierzu *M.* 551.

Mikrochemischer Nachweis. EMICH: *Mikrochemie* 1926, 235.

C ₇ H ₉ N	M. G. 107
C	78,5%
H	8,4%
N	13,1%

511. Dimethylanilin.



Anilinähnlich riechendes Öl, *F.* 2,5°³, *Kp.*₇₆₀ 192,5°³, *Kp.*₁₀₀ 125,7°, *Kp.*₁₀ 73,1°⁴. Gibt mit Chlorkalk keine Färbung.

Nachweis. Mit etwas überschüssigem *Brom* und *Ammoniak* intensive, blaugrüne Färbung⁵.

Beim Kochen mit *Mellitsäureanhydrid* oder Mellitsäure und Essigsäureanhydrid dunkelblaue Färbung⁶.

Natriumnitrit und Salzsäure gibt bei nicht zu großer Verdünnung salzsaures Nitrosodimethylanilin (hellgrüne, pleochroitische Nadeln), das beim Erwärmen mit Schwefelwasserstoff Methylenblau liefert⁷.

Mit wässriger *Thalliumchloridlösung* tiefgrün, später violett⁸.

Kupfersalze und *Kaliumchlorat* in schwach saurer Lösung erzeugen Methylviolett⁷.

*Pikrat*⁹. Gelbe, körnige Krystalle, *F.* 142°. Sehr schwer löslich in Benzol.

*Platindoppelsalz*¹⁰. Orangerote Nadeln oder rotgelbe Tafeln, *F.* 173° (u. Zers.) aus salzsäurehaltigem Alkohol.

*Ferrocyanid*¹¹ mit 2 H₂O. Blättchen. Fällt aus sehr verdünnter, saurer, wässriger Lösung (Unterschied von Anilin).

p-Brombenzolsulfosäuremethylester, quat. Salz. *F.* 218—220° (aus Alkohol durch Essigester)¹².

Bestimmung durch Titration mit Methylorange¹³.

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 566.

¹ REVERDIN, DE LA HARPE: *Z. anal.* **29**, 213 (1891).

² GIRAUD: *Bull.* (3) **2**, 142 (1889).

³ MENSCHUTKIN: *Russ.* **30**, 246 (1898).

⁴ KAHLBAUM: *Z. phys.* **26**, 606 (1898).

⁵ FRIES: *A.* **346**, 197 (1906).

⁶ HANS MEYER, RAUDNITZ: *B.* **63**, 2017 (1913).

⁷ Lunge, *Berl IV*, 876 (1924).

⁸ RENZ: *B.* **35**, 2773 (1902).

⁹ VIGNON, ÉVIEUX: *Bull.* (4) **3**, 1024 (1908).

¹⁰ REINHARDT, STAEDEL: *B.* **16**, 29 (1883). — EMDE: *Arch.* **247**, 78 (1910).

¹¹ E. FISCHER: *A.* **190**, 184 (1878). — EISENBERG: *A.* **205**, 266 (1880).

¹² MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ: *Am. soc.* **51**, 3640 (1929).

¹³ ASTRUC: *C. r.* **129**, 1022 (1899). — Mit Kongorot: VAUBEL: *J. pr.* (2) **52**, 74 (1895). —

Siehe auch bei Anilin.

Des Gehaltes an *Methylanilin*¹. Man mischt 5 ccm der Probe mit 5 ccm Essigsäureanhydrid. Jeder Grad der eingetretenen Temperatursteigerung entspricht ca. 1/2% Methylanilin. Zu berücksichtigen ist, daß reines Dimethylanilin mit Essigsäureanhydrid eine Depression von 0,5° ergibt.

Mikroskopischer Nachweis². *Chloranil*. Lange, flache, prismatische Krystalle von starkem Pleochroismus (tiefblau-hellgrau). Dickere Krystalle sind undurchsichtig.

512. Äthylanilin.



Öl, *Kp*_{·760} 204,0°, *Kp*_{·100} 136,8°, *Kp*_{·10} 83,8°³. Gibt mit Chlorkalk keine Färbung⁴.

Nachweis. *Pikrat*⁵. Hellgelbe Blättchen, *F.* 132—133°. Wenig löslich in Benzol.

p-Brombenzolsulfamid⁶. *F.* 91° (aus 92proz. Alkohol).

*Benzylsulfonamid*⁷. *F.* 118,5° (aus verd. Alkohol).

Acetylderivat. Rhombische Krystalle, *F.* 54,4° (aus Wasser)⁸.

p-Nitrobenzyläthylanilin⁹. Tiefgelbe Krystalle, *F.* 67° (aus Alkohol).

Bestimmung durch Titration wie Anilin.

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 566.

Durch Ermittlung der Temperaturerhöhung mit Essigsäureanhydrid (in Xylol): VAUBEL: *Ch. Ztg.* 17, 466 (1893).

C ₈ H ₁₁ N	M. G. 121
C	79,3%
H	9,1%
N	11,6%

513. Diäthylanilin.



Öl, *Kp*_{·760} 215,5°, *Kp*_{·100} 147,3°, *Kp*_{·10} 91,9°³.

Nachweis. *Platindoppelsalz*¹⁰. Gelbe, kreuzförmig vereinte Krystalle. In Wasser und Alkohol viel weniger löslich als das Salz des Monoäthylanilins (aus Alkohol).

*Salz des 2, 4, 6-Trinitroresorcins*¹¹. Gelbe Nadeln, *F.* 159° (aus Alkohol).

*Salz der 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure*¹². Kurze, farblose, seidenglänzende Prismen, *F.* 115—116° (aus Alkohol).

Verbindung mit *1, 3, 5-Trinitrobenzol*¹³. Schwarze Prismen, *F.* 42—42,5°.

*Benzylderivat*¹⁴. *F.* 104° (aus Alkohol + Äthylacetat).

Bestimmung durch Titration mit Methylorange¹⁵.

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 566.

¹ Lunge, Berl IV, 877 (1924).

² BEHRENS: *Z. anal.* 43, 338 (1904).

³ KAHLBAUM: *Z. phys.* 26, 606 (1898).

⁴ HOFMANN: *A.* 74, 130 (1850).

⁵ VIGNON, ÉVIEUX: *C. r.* 147, 68 (1908).

⁶ MARVEL, SMITH: *Am. soc.* 45, 2697 (1923).

⁷ MARVEL, GILLESPIE: *Am. soc.* 48, 2943 (1926).

⁸ REINHARDT, STAEDEL: *B.* 16, 29 (1883). — EMDE: *Arch.* 247, 78 (1910).

⁹ LYONS: *J. Am. pharm. ass.* 21, 224 (1932).

¹⁰ HOFMANN: *A.* 74, 138 (1850).

¹¹ ULLMANN, BRUCK: *B.* 41, 3939 (1908).

¹² LLOYD, SUDBOROUGH: *Soc.* 75, 588 (1899).

¹³ HIBBERT, SUDBOROUGH: *Soc.* 83, 1342 (1903).

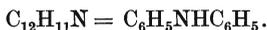
¹⁴ MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ: *Am. soc.* 51, 3640 (1929).

¹⁵ ASTRUC: *C. r.* 129, 1022 (1899).

Des *Äthylanilinge*haltes durch Ermittlung der Temperatursteigerung mit Essigsäureanhydrid: VAUBEL: Ch. Ztg. **17**, 466 (1893). — Lunge, Berl IV, 879 (1924).

$C_{10}H_{15}N$	M. G. 149
C	80,5%
H	10,1%
N	9,4%

514. Diphenylamin.



Blumenartig riechende¹, monokline Blätter, $F. 54^{\circ 2}$ (aus Ligroin), $Kp. 302^{\circ 3}$. Schmeckt brennend¹.

Nachweis. Mit *Chlor* in alkoholischer Lösung Violettfärbung. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 65000⁴.

In siedender, ätherischer Lösung mit *Chloranil* dunkelgrüne Färbung⁵.

Die Lösung in konz. Salzsäure gibt mit einem Tropfen Salpetersäure tiefindigoblau Färbung¹. Ebenso die Lösung in Schwefelsäure, die eine Spur salpetriger Säure enthält⁶.

p-Nitrobenzylidiphenylamin⁷. Tiefgelbe Krystalle, $F. 96^{\circ}$ (aus Alkohol).

*Acetylderivat*⁸. Rhombisch-bipyramidale Krystalle⁹ (aus Äther), Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Ligroin), $F. 103^{\circ 10}$. Sublimiert in feinen Nadeln⁹.

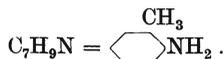
Bestimmung mit *Brom*¹⁰. Man löst in Alkohol, noch besser Chloroform¹¹, läßt unter Rühren überschüssiges Brom eintropfen, verdünnt mit Wasser, verjagt den Alkohol und das Brom durch Eindampfen zum halben Volumen, filtriert und trocknet bei 100° .

Tetrabromdiphenylamin. Feine, rötliche, seidengänzende Nadeln, $F. 102^{\circ}$ (aus Alkohol, Benzol, Xylol, Chloroform oder Essigester).

Aus gelatinierten Schießbaumwollen usw. setzt man das Diphenylamin durch Kochen mit Natronlauge in Freiheit und destilliert es in eine mit Äther beschickte Vorlage. Das Destillat wird mit Äther unter Zusatz von Kochsalz ausgeschüttelt und der Äther durch wiederholtes Erwärmen mit Alkohol verdrängt, dann wie oben verfahren.

$C_{12}H_{11}N$	M. G. 169
C	85,2%
H	6,5%
N	8,3%

515. o-Toluidin.



Öl, $F. 15,5^{\circ 12}$, $Kp. 199,5^{\circ}$ (korr.)¹³.

Nachweis. 3 Tropfen Toluidin werden in 2 ccm 50proz. Schwefelsäure gelöst, auf $60-70^{\circ}$ erwärmt, 3 Tropfen gesättigte Kaliumbichromatlösung zugegeben

¹ HOFMANN: A. **132**, 164 (1864).

² MERZ, WEITH: B. **6**, 1511 (1873).

³ GRAEBE: A. **238**, 363 (1887).

⁴ DESVERGNES: A. ch. anal. appl. (2) **11**, 1 (1929).

⁵ CIUSA: G. **41 I**, 667 (1911).

⁶ KOPP: B. **5**, 284 (1872).

⁷ LYONS: J. Am. pharm. ass. **21**, 224 (1932).

⁸ DUPARC: J. **1888**, 683.

⁹ CLAU: B. **14**, 2366 (1881).

¹⁰ DREGER: Z. Schieß- u. Sprengst. **4**, 123 (1909).

¹¹ RYAN, KEANE, DUNNE: Sc. Proc. Roy. Dublin **19**, 85 (1928).

¹² KNOEVENAGEL: B. **40**, 517 (1907).

¹³ KAHLBAUM: Z. phys. **26**, 621 (1898). — RICHARDS, MATHEWS: Z. phys. **61**, 452 (1908).

und geschüttelt. Blaufärbung, beim Verdünnen mit 800 ccm Wasser purpurrot, auf Ammoniakzusatz tiefblau, mit Salpetersäure (vor dem Verdünnen) orange bis braun, beim Verdünnen gelb¹.

Gibt man zur Lösung eines *p-Toluylendiaminsalzes*² eine Spur o-Toluidinsalz und dann Eisenchlorid, Kaliumbichromat oder Mangandioxyd, so tritt prachtholle Grünfärbung auf (Unterschied von den Isomeren). Bis 1:100 000.

Nachweis von *Anilin* in o-Toluidin³. Die ätherische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und tropfenweise Chlorkalklösung zugegeben. Bei Gegenwart von Anilin tritt Blauviolett färbung der wässerigen Schicht, sonst nur gelbe bis braune Färbung ein.

Chlorhydrat. Monoklin-prismatisch⁴, *F.* 214,5—215°⁵, *Kp.*₇₆₀ 242,2°⁵. Mit 1 H₂O. Schuppen (aus 86proz. Alkohol)⁶.

*p-Toluolsulfonat*⁷. *F.* 189,7—190,5° (korr.). Bei 110° getrocknet. Aus Wasser.

*Benzoylderivat*⁸. Rhombische Nadeln, *F.* 145—146° (aus Essigester + Aceton)⁹.

*Benzylsulfonamid*¹⁰. *F.* 83° (aus verd. Alkohol).

α-Naphthalinsulfonat^{7, 11}. *F.* 237° (aus Wasser).

Acetotoluidid^{8, 12}. Lange, rhombische Nadeln, *F.* 110°, *Kp.* 296° (aus Wasser).

*Pikrat*¹³. *F.* 212—215° (u. Zers.) aus Alkohol, in dem es in der Kälte unlöslich ist (Trennung von den Isomeren)¹⁴.

*p-Brombenzolsulfonamid*¹⁵. *F.* 118° (aus 80proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration¹⁶. Reagiert in wässrig-alkoholischer Lösung gegen Helianthin als einsäurige Base, gegen Phenolphthalein neutral.

PALKIN¹⁷ geht folgendermaßen vor: 0,5—1 g werden in ca. 10 ccm warmer n-Salzsäure gelöst, 100 ccm gesättigte Kochsalzlösung zugegeben, der Niederschlag mit Kochsalzlösung gewaschen, in heißem Wasser gelöst und mit ⁿ/₁₀-Ammoniak gegen Methylrot übersättigt. Nach 5 Minuten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit ⁿ/₁₀-Salzsäure und Methylrot zurücktitriert. 1 ccm Ammoniak = 0,0106 g Toluidin.

Mit *Pikrylchlorid*: LINKE, PREISSECKER, STADLER: B. 65, 1282 (1932).

Neben *p-Toluidin* aus den spezifischen Gewichten: LUNGE: Z. anal. 24, 459 (1885). Schwankungen der Temperatur und etwaiger kleiner Anilingehalt können diese Methode unsicher machen¹⁸.

Bestimmung von *Wasser* in o-Toluidin: DOBRINER, SCHRANZ: Z. anal. 34, 740 (1895).

Mikrochemischer Nachweis¹⁹. *Chloranil* sehr kleine Stäbchen, stark dichroitisch (axial schwarz, basal fast farblos).

¹ ROSENSTIEHL: A. ch. (4) 26, 232 (1872). — LORENZ: A. 172, 180 (1874). — MURRAY: Ch. News 130, 23 (1924).

² NIETZKI: B. 10, 1157 (1877).

³ ROSENSTIEHL: J. 1876, 700.

⁴ GROTH: Ch. Kr. 4, 380 (1918).

⁵ ULLMANN: B. 31, 1699 (1898).

⁶ BELSTEIN, KUHLEBERG: A. 156, 76 (1870).

⁷ NOLLER, LIANG: Am. soc. 54, 670 (1932).

⁸ SLIJPER: Z. Kr. 45, 405, 406 (1908).

⁹ JACOBSON, HUBER: B. 41, 663 (1908).

¹⁰ MARVEL, GILLESPIE: Am. soc. 48, 2943 (1926).

¹¹ FORSTER, KEYWORTH: Soc. Ind. 43, 299 (1924).

¹² ALT: A. 252, 319 (1889).

¹³ JERUSALEM: Z. anal. 30, 721 (1891).

¹⁴ KURSANOFF: B. 40, 4973 (1907).

¹⁵ MARVEL, SMITH: Am. soc. 45, 2697 (1924).

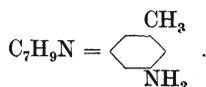
¹⁶ ASTRUC: C. r. 129, 1022 (1899).

¹⁷ PALKIN: Ind. eng. ch. 15, 1045 (1923).

¹⁸ RAABE: Z. anal. 30, 721 (1891).

¹⁹ BEHRENS: Z. anal. 30, 338 (1904).

516. m-Toluidin.



Öl, *Kp.* 199° (korr.)¹.

Nachweis. Mit *Chromsäure* (wie bei o-Toluidin) grün, mit Wasser braun, auf Ammoniakzusatz dunkelpurpurrot, mit Salpetersäure (vor dem Verdünnen) dunkelrot, beim Verdünnen orange.

Chlorhydrat. Blättchen, *F.* 228°², *Kp.*-₇₆₀ 249,8°² (aus Wasser)³.

*Acetylderivat*⁴. Monoklin-prismatische, lange Nadelbüschel, *F.* 66° (aus Wasser)⁵.

*Benzoylderivat*⁴. Monoklin-prismatisch, *F.* 125° (aus verd. Alkohol).

*Benzylsulfonamid*⁶. *F.* 75° (aus verd. Alkohol).

*p-Toluolsulfonat*⁷. *F.* 174,6—176,1° (korr.). Bei 110° getrocknet. Aus Wasser.

α-Naphthalinsulfonat^{7, 8}. *F.* 195—196° (aus Wasser).

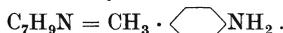
Bestimmung durch Titration, auch nach PALKIN, wie bei o-Toluidin.

Neben o-Toluidin⁹. Man methyliert die Chlorhydrate mit Methylalkohol unter Druck und fraktioniert die Dimethyltoluidine oder stellt das schwer lösliche, salzsaure Nitrosodimethyl-m-Toluidin dar. Grüne Blätter oder lange Nadeln, *F.* 92° (aus Äther).

Mikrochemischer Nachweis¹⁰. *Chloranil* gelbbraune Schüppchen.

C ₇ H ₉ N	M. G. 107
C	78,5%
H	8,4%
N	13,1%

517. p-Toluidin.



Aus Wasser oder verd. Alkohol mit 1 H₂O¹¹, aus wasserfreien Lösungsmitteln wasserfrei. *F.* 44,5°¹² (wasserfrei).

Nachweis. Die schwach salzsaure Lösung färbt sich mit *Eisenchlorid* hellgelb, beim Stehen rosenrot, nach Aufkochen und sofortigem Abkühlen bordeauxrot¹³.

Mit *Chromsäure*¹⁴ (S. 370) rotbraun, beim Verdünnen stark gelb, mit Ammoniak dunkler. Mit Salpetersäure vor dem Verdünnen tiefblau, dann violett, rot und braun.

Chlorhydrat. Monokline Nadeln, *F.* 243°², *Kp.*-₇₆₀ 257,5°² (aus Eisessig + Äther)¹⁵.

Acetylderivat. Monoklin-prismatische (beim langsamen Verdunsten), rhombisch-pyramidale (bei rascher Ausscheidung) Krystalle aus Alkohol¹⁶. Sublimierbar¹⁷. *F.* 153°¹⁸.

¹ RICHARDS, MATHEWS: Z. phys. **61**, 452 (1908).

² ULLMANN: B. **31**, 1699 (1898).

³ LORENZ: A. **172**, 183 (1874).

⁴ SLJPPER: Z. Kr. **45**, 405, 406 (1908).

⁵ BEILSTEIN, KUHLBERG: A. **156**, 83 (1870).

⁶ MARVEL, GILLESPIE: Am. soc. **48**, 2943 (1926).

⁷ NOLLER, LIANG: Am. soc. **54**, 670 (1932).

⁸ FORSTER, KEYWORTH: Soc. Ind. **43**, 299 (1924).

⁹ WURSTER, RIEDEL: B. **12**, 1802 (1879).

¹⁰ BEHRENS: Z. anal. **30**, 338 (1904).

¹¹ WALKER, BEVERIDGE: Soc. **91**, 1797 (1907).

¹² SWARTS: Rec. **28**, 159 (1909).

¹³ BIEHRINGER, BUSCH: Ch. Ztg. **26**, 1128 (1902).

¹⁴ ROSENSTIEHL, LORENZ: A. **172**, 180 (1874).

¹⁵ BISCHOFF, WALDEN: A. **279**, 135 (1894).

¹⁶ PANEBIANCO: G. **8**, 427 (1878).

¹⁷ STÄDELER, ARNDT: J. **1864**, 426.

¹⁸ FEITLER: Z. phys. **4**, 76 (1889).

Benzoylderivat. Rhombisch-pyramidale¹ Nadeln, *F.* 158°² (aus Alkohol).

*Benzylsulfonamid*³. Prismen, *F.* 113° (aus verd. Alkohol).

p-*Brombenzolsulfonamid*⁴. *F.* 98° (aus 92proz. Alkohol).

p-*Toluolsulfonat*⁵. *F.* 197,7—199,2° (korr.). Bei 110° getrocknet. Aus Wasser.

α-*Naphthalinsulfonat*^{5, 6}. *F.* 181° (aus Wasser).

Nachweis in *o*-*Toluidin*⁷. Reines *o*-*Toluidin*chlorhydrat *Kp.* 242,2° (korr.).

Mit 2%	<i>p</i> - <i>Toluidin</i>	<i>Kp.</i> 242,2—243,1°
„ 4%	„	„ 242,2—243,8°
„ 10%	„	„ 242,2—246,5°

Weiteres über die Trennung von *o*- und *p*-*Toluidin*: SCHOOP: *Ch. Ztg.* **9**, 1785 (1885). — GLASMANN: *B.* **36**, 4260 (1903). — HOLLEMAN: *Rec.* **27**, 459 (1908).

Bestimmung durch *Titration* mit Helianthin als einsäurige Base⁸. Methode von PALKIN S. 371.

Als *Oxalat*⁹. 1,062 g wasserfreie Oxalsäure in 250 ccm Äther wird im Überschuß zur ätherischen Lösung der Probe gegeben, das Filtrat verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit ⁿ/₁₀-Lauge titriert.

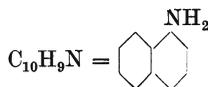
Als *Acetoluidid*¹⁰. 149 T. Acetoluidid = 107 T. *p*-*Toluidin*.

Mit *Pikrylchlorid*: LINKE, PREISSECKER, STADLER: *B.* **65**, 1282 (1932).

Bestimmung von *Wasser* in *p*-*Toluidin*: DOBRINER, SCHRANZ: *Z. anal.* **34**, 740 (1895).

C ₇ H ₉ N	M. G. 107
C	78,5%
H	8,4%
N	13,1%

518. *α*-Naphthylamin.



Nadeln von unangenehem (Fäkal-)geruch¹¹ und beißend bitterem Geschmack¹² (aus Äther oder verd. Alkohol), schöne, rhombisch-bipyramidale¹³ Säulen (aus Anilin)¹⁴. Sublimierbar¹². Mit Wasserdampf flüchtig¹⁴, *F.* 50°¹², *Kp.*₇₆₀ 300,8°¹⁵.

Nachweis. Die Lösung in etwas überschüssiger Salzsäure wird mit je der gleichen Menge 10proz. Jodkalium- und 3proz. Kaliumjodatlösung versetzt, das überschüssige Jod nach kurzem Aufkochen mit Thiosulfat entfernt. Mit bis 0,5proz. Lösungen grünblaue, beim Aufkochen schwarze Flocken, Lösung dunkelgrün¹⁶.

Beim Zusatz alkoholischer *Thalliumchloridlösung*¹⁷ zu alkoholischer *α*-Naphthylaminlösung nach kurzem Stehen tiefviolette Färbung, nach mehreren Tagen

¹ SLIJPER: *Z. Kr.* **45**, 408 (1908).

² WALLACH: *A.* **214**, 217 (1882).

³ FROMM, PALMA: *B.* **39**, 3314 (1906). — MARVEL, GILLESPIE: *Am. soc.* **48**, 2943 (1926).

⁴ MARVEL, SMITH: *Am. soc.* **45**, 2697 (1923).

⁵ NOLLER, LIANG: *Am. soc.* **54**, 670 (1932).

⁶ FORSTER, KEYWORTH: *Soc. Ind.* **43**, 239 (1924).

⁷ ULLMANN: *B.* **31**, 1699 (1898).

⁸ ASTRUC: *C. r.* **129**, 1022 (1899).

⁹ LORENZ: *A.* **172**, 190 (1874).

¹⁰ RAABE: *Z. anal.* **30**, 722 (1891).

¹¹ BEHRENS: *Z. anal.* **43**, 338 (1904). — EMICH: *Mikrochemie* 1926, 255.

¹² ZININ: *J. pr.* (1) **27**, 143 (1842).

¹³ JAEGER: *Z. Kr.* **42**, 260 (1907).

¹⁴ BALLÓ: *B.* **3**, 288 (1870).

¹⁵ PERKIN: *Soc.* **69**, 1211 (1895).

¹⁶ RUZICKA: *Z. anal.* **80**, 187 (1930).

¹⁷ RENZ: *B.* **35**, 1114 (1902).

violetter Niederschlag. Die salzsauren Lösungen geben vergängliche Grünfärbung, später fällt Thalliumoxyd aus.

Die Lösung in Alkohol oder Eisessig wird mit wenig salpetrigsäurehaltigem Alkohol¹ gelb, auf Salzsäurezusatz mit größeren Mengen Base intensiv violett- bis fuchsinrot, mit Spuren rötlich (Unterschied von β -Naphthylamin). Oxydationsmittel² (Eisen-, Gold-, Platin-, Zinn-, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Chromsäure, Wasserstoffsperoxyd + Kochsalz) veranlassen azurblauen, bald purpurfarbigen, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigester leicht löslichen Niederschlag (Naphthaminreaktion; wird von β -Naphthylamin nicht gegeben)¹.

Überführung in α -Naphthol: FIERZ-DAVID: Farbenchemie 1924, 118.

Acetylderivat³. Nadelchen, *F.* 160° (aus Alkohol oder Wasser).

Benzoylderivat⁴. Nadeln, *F.* 161—162° (aus Alkohol oder Eisessig).

p-Toluolsulfonat⁵. *F.* 248,4—249,4° (korr.). Bei 110° getrocknet. Aus Wasser.

α -Naphthalinsulfonat^{5,6}. *F.* 229° (aus Wasser).

p-Brombenzolsulfonamid⁷. *F.* 183,5° (aus 92proz. Alkohol).

Bestimmung durch Titration in wässrig-alkoholischer Lösung mit Helianthin⁸.

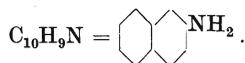
Durch Farbstoffbildung⁹. Man titriert die sehr verdünnte Lösung mit Salzsäure und Natriumnitrit und kuppelt mit einer genau bestimmten Menge von Schaeffersalz.

Mit Pikrylchlorid: LINKE, PREISSECKER, STADLER: B. 65, 1282 (1932). Auf etwa — 3% genau.

Mikrochemischer Nachweis¹⁰. Chloranil. Grünes Reaktionsprodukt von prachtvollem Pleochroismus (grasgrün-gelblich).

C ₁₀ H ₉ N	M. G. 143
C	83,9%
H	6,3%
N	9,8%

519. β -Naphthylamin.



Geruchlose Blättchen (aus Wasser)¹¹, Spieße (bei langsamer Krystallisation aus Alkohol)¹², *F.* 112—113°¹², *Kp.*₇₆₀ 306,1°¹³. Mit Wasserdampf flüchtig¹⁴. Die wässrige Lösung fluoresciert stark blau^{11,14}, die Lösungen der Salze dagegen nicht¹¹. Sublimierbar (Reinigung)¹⁵.

Nachweis. Bei der Reaktion von RUZICKA (S. 373) entsteht noch in 0,1proz. Lösung eine weiße Suspension, die beim Aufkochen schokoladebraun wird.

¹ LIEBERMANN, SCHEIDING: A. 183, 265 (1876). Ebenso mit Amylnitrit.

² PIRIA: A. 78, 64 (1851). — SCHIFF: A. 101, 92 (1857). — WURSTER: B. 22, 1911 (1889).

³ LIEBERMANN: A. 183, 229 (1876). — KAUFMANN: B. 42, 3482 (1909).

⁴ HÜBNER, EBELL: A. 208, 324 (1881).

⁵ NOLLER, LIANG: Am. soc. 54, 670 (1932).

⁶ FORSTER, KEYWORTH: Soc. Ind. 43, 299 (1924).

⁷ MARVEL, SMITH: Am. soc. 45, 2696 (1924).

⁸ ASTRUC: C. r. 129, 1022 (1899).

⁹ SCHULTZ: Steinkohlenteer I, 195 (1926).

¹⁰ BEHRENS: Z. anal. 43, 338 (1904). — EMICH: Mikrochemie 1926, 255.

¹¹ LIEBERMANN, SCHEIDING: A. 183, 265 (1876).

¹² LIEBERMANN, JACOBSON: A. 211, 41 (1882).

¹³ PERKIN: Soc. 69, 1212 (1895).

¹⁴ MERZ, WEITH: B. 13, 1301 (1880).

¹⁵ DETWILER, WILLARD: Mik. 12, 261 (1932).

Beim Hinzufügen von salzsaurer *Thalliumchloridlösung*¹ zu einer solchen von β -Naphthylamin scheiden sich silberglänzende Blättchen aus.

Überführung in β -Naphthol: LIEBERMANN, SCHEIDING: A. **183**, 265 (1876).

Acetylderivat^{2, 3, 4}. Langgestreckte, benzoessäureähnliche, glänzende Blätter, F. 134—136° (aus Wasser).

*Benzoylderivat*⁵. Nadeln, F. 162—163° (aus Benzol oder Eisessig).

p-Brombenzolsulfonamid⁶. F. 129° (aus 80proz. Alkohol).

*Pikrat*². Lange, gelbe Nadeln, F. 195° (u. Zers.) aus Wasser.

p-Toluolsulfonat⁷. F. 217,3—219,1° (korr.). Bei 110° getrocknet. Aus Wasser.

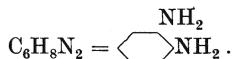
α -Naphthalinsulfonat^{7, 8}. F. 200—201° (aus Wasser).

Bestimmung durch *Titration* in wässrig-alkoholischer Lösung mit Helianthin⁹.

Mikrochemischer Nachweis¹⁰. Das Chlorhydrat gibt in salzsaurer Lösung mit *Goldchlorid* dunkelpurpurfarbene, schöne Krystalle, mit *Quecksilberchlorid* silberglänzende, glimmerartige Platten, mit *Platinchlorid* in alkoholischer Lösung gelbe Stäbe und Nadeln. Mit *Salmiak* gelblichweiße Rosetten, mit *Manganchlorid* in saurer Lösung braune Nadeln und Blättchen.

C ₁₀ H ₉ N	M. G. 143
C	83,9%
H	6,3%
N	9,8%

520. o-Phenylendiamin.



Blättchen (aus Wasser), quadratische Tafeln (aus Chloroform), F. 102—103°¹¹, *Kp.*₇₆₀ 256—258° (korr.)¹². Sublimierbar¹³.

Nachweis. Die nicht zu verdünnte Lösung des Chlorhydrats gibt mit 40proz. *Eisenchlorid* dunkelbraune bis rubinrote Nadeln von 2, 3-Diaminophenazin^{14, 15}, daraus mit siedender Lauge Aminooxyphenazin, kleine, dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol).

Mit *Acetylaceton*¹⁶ in saurer Lösung intensive Violettfärbung.

Beim Erwärmen des Chlorhydrats mit *Benzaldehyd*¹⁷ schon unter 100° Salzsäureentwicklung, während die Isomeren noch bei 120° beständig sind.

Reaktion von LELLMANN: M. 547.

Reaktion von HINSBERG¹⁸. Beim Kochen der konz. alkoholischen Lösung mit 1 Tropfen konz. heißer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig entsteht ein voluminöser, aus hellgelben Nadelchen bestehender Niederschlag. Gelingt schon mit 1/2 mg Substanz. Phenanthrazin. F. 217°. Mit konz. Mineralsäuren tiefrote, sehr schwer lösliche Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

¹ RENZ: B. **35**, 1114 (1902). ² LIEBERMANN, SCHEIDING: A. **183**, 265 (1876).

³ KAUFMANN: B. **42**, 3482 (1909). ⁴ PAWLEWSKI: B. **35**, 112 (1902).

⁵ YOUNG, CLARK: Soc. **71**, 1203 (1897).

⁶ MARVEL, SMITH: Am. soc. **45**, 2696 (1923).

⁷ NOLLER, LIANG: Am. soc. **54**, 670 (1932).

⁸ FORSTER, KEYWORTH: Soc. Ind. **43**, 299 (1924).

⁹ ASTRUC: C. r. **129**, 1022 (1899).

¹⁰ DETWILER, WILLARD: Mik. **12**, 261 (1932).

¹¹ HÜBNER: A. **209**, 361 (1881).

¹² PERKIN: Soc. **69**, 1214 (1896).

¹³ ZINCKE, SINTENIS: B. **6**, 123 (1873).

¹⁴ GRIESS: J. pr. (2) **3**, 143 (1871).

¹⁵ ULLMANN, MAUTHNER: B. **35**, 4303 (1902).

¹⁶ THIELE, STEIMMIG: B. **40**, 955 (1907).

¹⁷ LADENBURG: B. **11**, 600 (1878).

¹⁸ HINSBERG: B. **18**, 1228 (1885) — A. **237**, 342 (1887).

*Diacetylderivat*¹. Nadeln, *F.* 185—186° (aus Wasser).

*Dibenzoylderivat*². Prismen, *F.* 301° (aus Eisessig).

*Bis[4-nitrobenzoyl]derivat*³. Fast farblose Prismen, *F.* 267° (aus Eisessig).

*p-Toluolsulfonat*⁴. *F.* 267,3—268,8° (korr.). Bei 110° getrocknet. Aus Wasser.

*p-Nitrobenzylderivat*⁵. Ziegelrote Krystalle, *F.* 198° (aus Alkohol).

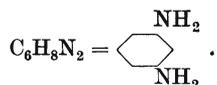
Bestimmung durch Titration mit ⁿ/₂₀-Diazo-p-nitrobenzol: OSTROSHINSKAJA: C. 1932 I, 1932.

Mit *Phenanthrenchinon* ebenda. (Siehe Reaktion von HINSBERG.)

Durch *Titration* mit Lauge und Methylorange (einbasisch): VELEY: Soc. 93, 2133 (1908).

Mikrochemischer Nachweis⁶. Die Lösung des Chlorhydrats gibt mit *Alloxan*, Natriumacetat und Essigsäure erst Sphäroide, dann große, gelbe, oft sternförmig gruppierte Spieße (bis 2000 μ).

521. m-Phenylendiamin.



Rhombische, hemimorphe Krystalle, die manchmal Krystallwasser enthalten⁷, *F.* 63—64°⁸ (aus Wasser), *Kp.*₇₆₀ 282—284° (korr.)⁹ aus wenig Schwefelwasserstoff-Wasser. Rotiert auf fettfreiem Wasser¹⁰, wie auch die Isomeren.

Nachweis. Erwärmt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit 1 Tropfen einer essigsäuren Lösung von 1 g *Acetaldehyd* in 100 g 50proz. Alkohol, so entsteht nach dem Erkalten prachtvolle Gelbfärbung mit starker, grüner Fluoreszenz, während p-Phenylendiamin Orangerot ohne Fluoreszenz gibt¹¹.

*Diacetylderivat*¹². Prismen, *F.* 191° (aus verd. Alkohol).

*Dibenzoylderivat*¹³. Verfilzte Nadeln, *F.* 240° (aus Eisessig).

p-Toluolsulfonat. *F.* 296,8—297,8 (korr.). Bei 110° getrocknet. Aus Wasser⁴.

Bestimmung durch Titration mit ⁿ/₂₀-Diazobenzol und mit ⁿ/₂₀-Diazo-p-nitrobenzol: OSTROSHINSKAJA: C. 1932 I, 1932.

Mit Lauge und Methylorange wie o-Phenylendiamin.

Mikrochemischer Nachweis¹⁴. In saurer Lösung mit Nitrit dunkelbraun bis gelbbraun. Durch Aussalzen mit Chlornatrium schwarzbrauner Niederschlag von Bismarckbraun, in starken Säuren mit rotbrauner Farbe löslich.

C ₆ H ₈ N ₂	M. G. 108
C	66,7%
H	7,4%
N	25,9%

¹ BISTRZYCKI, ULFFERS: B. 23, 1878 (1890).

² BAMBERGER, BERLÉ: A. 273, 349 (1893).

³ FISCHER, LEMMER: J. pr. (2) 74, 72 (1906).

⁴ NOLLER, PIANG: Am. soc. 54, 670 (1932).

⁵ LYONS: J. Am. pharm. ass. 21, 224 (1932).

⁶ HINSBERG: A. 237, 355 (1887). — BEHRENS: Mikr. An. III, 12 (1896).

⁷ LEHMANN: Z. Kr. 6, 586 (1882).

⁸ WURSTER: B. 7, 150 (1874).

⁹ PERKIN: Soc. 69, 1214 (1896).

¹⁰ GATTERMANN: B. 18, 1184 (1885).

¹¹ CUNIASSE: Z. anal. 41, 249 (1902).

¹² BARBAGLIA: B. 7, 1257 (1874).

¹³ RUHEMANN: B. 14, 2652 (1881).

¹⁴ BEHRENS: Mikr. An. III, 13 (1896).

522. p-Phenylendiamin.



Monoklin-prismatische Tafeln (aus Äther)¹. Aus siedendem Wasser Blättchen mit 2 H₂O, das bei 95° entweicht². *F.* 147°^{3, 4}, *Kp.* 267°⁵. Sublimierbar (im Wasserstoffstrom⁵).

Nachweis⁶. In verdünnter Salzsäure mit *Chlorkalklösung* farbloser Niederschlag von Chinondichloridiimin (sehr empfindlich).

Mit einer Spur *Anilinchlorhydrat* und dann *Eisenchlorid* intensive, blaugrüne Färbung (Indaminreaktion).

Aus 0,5proz. Lösung läßt sich durch konz. *Schwefelsäure* das schwer lösliche Sulfat ausfällen.

*Diacetylderivat*⁴. Oktoeder, *F.* 303° (aus Eisessig).

*Dibenzoylderivat*⁷. Blättchen, schmilzt über 300° (aus Eisessig).

*p-Toluolsulfonat*⁸. *F.* >340°. Bei 110° getrocknet. (Aus Wasser.)

α-Naphthalinsulfonat^{8, 9}. *F.* 330° (aus Wasser).

*p-Nitrobenzylderivat*¹⁰. Ziegelrote Krystalle, *F.* 225° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* mit Methylorange als einsäurige Base: ASTRUC: C. r. 129, 1023 (1899). — VELEY: Soc. 93, 2133 (1908). — Durch Titration mit ⁿ/₂₀-DIAZO-p-nitrobenzol: OSTROSHINSKAJA: C. 1932 I, 1932.

Das *Chlorhydrat* läßt sich mit Phenolphthalein titrieren¹¹. 1 ccm ⁿ/₂-Lauge = 0,04526 g.

Mikrochemischer Nachweis¹². Man setzt zur Probe Phenol, macht alkalisch, gibt Wasserstoffsperoxyd zu und läßt ¹/₄ Stunde stehen. Der Probetropfen trübt sich allmählich unter Blaufärbung und setzt amorphes Indophenol ab, das von Alkohol und Essigsäure schwierig zu einer blauen Flüssigkeit gelöst wird.

Sulfat. Dünne, oft muschelrig gebogene und sternförmig verwachsene Blättchen.

C ₆ H ₈ N ₂ M. G. 108	
C	66,7%
H	7,4%
N	25,9%

523. Benzidin.



Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Unterhalb 60° mit 1 H₂O¹³, aus Äther mit ¹/₂ H₂O¹⁴. *F.* 127,5—128°¹⁵, *Kp.*₇₄₀ 400—401°¹⁵.

Nachweis. Mit *Kaliumdichromat*¹⁶ (bis 1 : 50 000) tiefblauer Niederschlag. Ähnlich wirkt *rotes Blutlaugensalz*¹⁷. Die Lösungen, auch der Salze, werden durch

¹ HINTZE: B. 17, 397 (1884).

² VIGNON: Bull. (2) 50, 153 (1888).

³ BIEDERMANN, LEDOUX: B. 7, 153 (1874).

⁴ TROEGER, WESTERKAMP: Arch. 247, 663 (1909).

⁵ HOFMANN: Proc. Roy. Soc. 12, 641 (1860).

⁶ ERDMANN: Z. ang. 19, 1053 (1906).

⁷ HINSBERG, UDRÁNSKY: A. 452, 254 (1889).

⁸ NOLLER, LIANG: Am. soc. 54, 670 (1932).

⁹ FORSTER, KEYWORTH: Soc. Ind. 43, 299 (1924).

¹⁰ LYONS: J. Am. pharm. ass. 21, 224 (1932).

¹¹ Lunge, Berl 3, 933 (1932).

¹² BEHRENS: Mikr. An. III, 13 (1896).

¹³ LE FÈVRE, TURNER: Soc. Ind. 46, 209 (1927).

¹⁴ WILLSTÄTTER, KALB: B. 38, 1239 (1905).

¹⁵ MERZ, STRASSER: J. pr. (2) 60, 186 (1899).

¹⁶ JULIUS: M. 5, 193 (1884).

¹⁷ BARSİLOWSKI: Russ. 37, 337 (1905).

Chlorwasser^{1, 2} blau, dann grün und setzen schließlich rotes, amorphes Diphenochinon-4, 4'-bischlorimid ab.

Mit sehr verdünntem *Bromwasser*² übergossen gibt die Schwefelkohlenstofflösung allmählich die ganze Base unter Blaufärbung an die wässrige Lösung ab, die auf mehr Bromzusatz dunkelgrün, dann plötzlich farblos wird, während sich der vorher farblose Schwefelkohlenstoff tiefdunkelrot färbt.

*Sulfat*¹. Glänzende, kleine Schuppen. 1 l Wasser löst 0,0076 g³. Kann zur Benzidinbestimmung verwendet werden⁴.

*Diacetylderivat*⁵. Nadeln, *F.* 330—331° (korr.) aus Eisessig.

*Dibenzoylderivat*⁶. Nadeln, *F.* 352° (aus Nitrobenzol); abgeschrägte Prismen (aus Phenol).

*p-Nitrobenzylderivat*⁷. Ziegelrote Krystalle, *F.* 228° (aus Alkohol).

Bestimmung nach ERDMANN^{3, 8}. Durch Titrieren mit 1proz. Natriumnitritlösung in salzsaurer Lösung, bis noch nach 5 Minuten schwache Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers erfolgt.

Nach ROESLER, GLASMANN⁹. Die neutrale, wässrige Lösung wird mit $\frac{n}{20}$ -Jodlösung tropfenweise versetzt, wobei ein voluminöser, dunkelblauer Niederschlag von Monojodbenzidin ausfällt. Das Ende der Reaktion wird durch Tüpfeln mit Stärkelösung erkannt. 254 T. Jod = 184 T. Benzidin.

Durch *Titration* mit Methylorange (einbasisch): VELEY: Soc. 93, 2136 (1908).

Mikrochemischer Nachweis¹⁰. Aus heißer, stark verdünnter, wässriger Lösung perlmutterglänzende, rhombische, 3eckige, trapezförmige und 6seitige Blättchen (50—150 μ) stark polarisierend, mit gerader Auslöschung. Spitzer Winkel der Dreiecke 50°. Noch 0,1 γ nachweisbar.

Aus schwach salzsaurer Lösung mit *Kaliumbichromat* verfilzte, dunkelblaue Nadelchen (5 μ), Aus stark salzsaurer Lösung blutrote, zu sternförmigen Drusen verwachsene, schiefwinklige Stäbchen (50—70 μ); mit *Sublimat* violette Stäbchen und Fäden (50—80 μ). In salzsäurefreier Lösung ist das blaue Chromat noch mit 0,005 mg Benzidin erhältlich. Aus den salzsauren Lösungen (nicht zu verdünnt) werden auch gelegentlich zierliche, violette Rosetten und Büschel (100 μ) eines fast unlöslichen, sauren Doppelchromats erhalten, die durch Natriumacetat blau werden.

Überchlorsäure (40proz.). Prächtige Nadeln, gerade Auslöschung. Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung.

Ferricyankalium. Kleine, blaue Rauten und Sternehen. Empfindlich und charakteristisch.

C ₁₂ H ₁₂ N ₂ M. G. 184	
C	78,3%
H	6,5%
N	15,2%

¹ ZININ: J. pr. (1) 36, 95 (1845). — SCHLENK: A. 363, 315 (1908).

² CLAUS, RISLER: B. 14, 82 (1881).

³ VAUBEL: Z. anal. 35, 163 (1896).

⁴ VAN LOON: Rec. 23, 64 (1904). — BIEHRINGER, BORSUM: Ch. Ztg. 30, 722 (1906).

⁵ SCHMIDT, SCHULTZ: A. 207, 332 (1881). — SACHS, WHITTACKER: B. 35, 1435 (1902).

⁶ BIEHRINGER, BUSCH: B. 35, 1969 (1902).

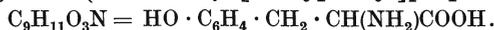
⁷ LYONS: J. Am. pharm. ass. 21, 224 (1932).

⁸ ERDMANN: Z. ang. 6, 164 (1893).

⁹ ROESLER, GLASMANN: Ch. Ztg. 27, 986 (1903). — VAUBEL: Z. Farb. Text. 3, 115 (1904).

¹⁰ BEHRENS: Mikr. An. III, 18 (1896). — EMICH: Mikrochemie 1926, 251.

524. Tyrosin (α -Amino- β -[4-oxyphenyl]propionsäure).



Seidenglänzende, feine Nadeln oder Nadelbüschel, *F.* 314—318° (korr.) aus Wasser¹.

Nachweis. Mit *Mercurinitrat*² in Gegenwart von salpetriger Säure ruft die wässrige Lösung beim Kochen rote Färbung beziehungsweise dunkelroten Niederschlag (Phenolreaktion) hervor.

Tröpfelt man in kochende, schwach essigsäure Tyrosinlösung 1proz. *Natriumnitrit*, so entsteht violettrote Färbung³.

Beim Kochen mit 1 Vol. 40proz. *Formaldehyd*⁴, 45 Vol. Wasser und 55 Vol. konz. Schwefelsäure Grünfärbung, namentlich auf Zusatz von Eisessig.

Reaktion von WÄSER, BRAUCHLI S. 192.

*Kupfersalz*⁵. Flache, dunkelblaue Prismen oder Nadeln. Löslich in 2450 T. kalten Wassers. Scheidet beim Kochen mit Wasser Kupferoxyd ab.

*Di- β -naphthalinsulfotyrosin*⁶. Mikroskopische, zu Rosetten vereinte Nadelchen (aus verd. Alkohol). Beim langsamen Erkalten größere, zu Trauben und Büscheln verwachsene Blättchen. Hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Natriumsalz Nadeln (aus Wasser).

*Pikrolonat*⁷. Stäbchen, *F.* 260° (u. Zers.).

*α -Naphthylurethan*⁷. Sternförmig gruppierte Nadeln, *F.* 205—206°.

Trennung von *Leucin*⁸. In einem kochenden Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Eisessig ist Leucin leicht löslich, Tyrosin nahezu unlöslich.

Bestimmung durch *Formoltitration*: SÖRENSEN: *Bioch.* 7, 59, 83 (1874). — SCHIFF: A. 319, 65 (1901).

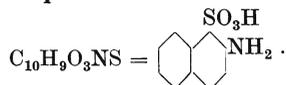
Als *Tyrosinquecksilberchlorid*: HANKE: *J. biol. chem.* 66, 475 (1925); 79, 587 (1928).

Mikrobestimmung. FOLIN, MARENZI: *J. biol. chem.* 83, 89 (1929).

Bestimmung der Bromaddition: MILLAR: *Tr. Guinness Res. Lab.* 1903 I, 1. — BROWN, MILLAR: *Soc.* 89, 145 (1906). — FÜRTH, FLEISCHMANN: *Bioch.* 127, 137 (1922). — FÜRTH: *Bioch.* 146, 259 (1924). — FÜRTH, FISCHER: *Bioch.* 154, 1 (1925).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$	M. G. 181
C	59,7 %
H	6,1 %
N	7,7 %

525. 2-Aminonaphthalinsulfosäure-1, Tobiassäure.



Aus heißen Lösungen der Salze durch Salzsäure wasserfreie Blätter, aus verdünnten Lösungen wasserhaltige Nadeln⁹. Die Lösungen der Salze fluorescieren nicht¹⁰.

¹ E. FISCHER: *B.* 32, 3641 (1899).

² L. MEYER: *A.* 189, 24 (1877). — THUDICHUM, WANKLYN: *Soc.* 22, 283 (1869). — PLUGGE: *Arch.* 228, 13 (1890). — BLUM, VAUBEL: *J. pr.* (2) 57, 388 (1898). — NASSE: *Pflüg.* 83, 361 (1901). (Mercuriacetat + Kaliumnitrit.) — THOMAS, CHABAS: *C. r.* 170, 1622 (1920) — GORTNER, HOLM: *Am. soc.* 42, 1678 (1920).

³ WURSTER: *Zentr. Physiol.* 1, 193 (1887); 2, 590 (1888).

⁴ DENIGÈS: *C. r.* 130, 585 (1900). — NASSE: *Pflüg.* 83, 361 (1901). — MÖRNER: *Z. physiol.* 37, 87 (1902).

⁵ HOFMEISTER: *A.* 189, 24 (1877). — ERLNMEYER, LIPP: *A.* 219, 177 (1883). — MILLER, ROHDE: *B.* 26, 2660 (1893). — SCHUNCK: *Diss. München* 1886.

⁶ E. FISCHER, BERGELL: *B.* 36, 2605 (1903). ⁷ Rosenthaler 621 (1923).

⁸ HABERMANN, EHRENFELD: *Z. physiol.* 37, 24 (1898).

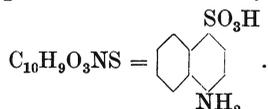
⁹ DRP. 74688 (1894). ¹⁰ FIERZ-DAVID: *Org. Farbst.* 669 (1926).

Nachweis. *Diazoverbindung*¹ nahezu unlöslich in Wasser. Schwefelgelbe Krystalle. Gibt mit β -Naphthol einen roten, schwer löslichen Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 505,5, in Schwefelsäure 589,5, 552,5.

*Natriumsalz*². Blättchen mit 1 H₂O (aus Wasser oder verd. Alkohol).

Bestimmung. $\frac{1}{100}$ Mol der Säure in der nötigen Menge Sodalösung auf ca. 250 ccm verdünnen, 25 ccm konz. Salzsäure zusetzen, bei 15° mit n-Nitrit titrieren. Anzahl der ccm $\times 10 =$ Prozentgehalt. Man tüpfelt (nicht streicht) auf das Jodkaliumstärkepapier. *M.* 308. — FIERZ-DAVID: *Farbenchemie* 250 (1924).

526. 4-Aminonaphthalinsulfosäure-1, Naphthionsäure.



Kleine, glänzende Nadeln (aus heißem Wasser)³. Die wässrige Lösung, auch der Salze, fluoresciert blauviolett^{3, 4}.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid*⁵ gibt die Lösung des Natriumsalzes lehmfarbene Fällung, mit Überschuß beim Erwärmen dunkelbraune Lösung.

Durch Erhitzen mit konz. *Salpetersäure*³ entsteht 2, 4-Dinitro- α -naphthol, citronengelbe Nadeln, *F.* 138° (aus Alkohol oder Chloroform)⁶.

*Natriumsalz*⁷. Große Tafeln (aus Wasser), große Prismen (aus Alkohol) mit 4 H₂O, bei 130° wasserfrei. Schwer löslich in Natronlauge.

*Acetylderivat*⁸. Nadelchen (mit $\frac{1}{2}$ H₂O) aus Alkohol durch Äther. Schwer löslich in konz. Salzsäure. Chlorid. Schöne, durchsichtige Krystalle (aus Essigester), die beim Erhitzen verkohlen. Äthylester. Nadeln, *F.* 148° (aus Benzol). Anilid. Blättchen, *F.* 231° (aus Alkohol).

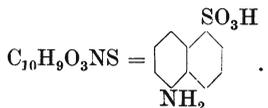
*Amid*⁹. Nadeln, *F.* 206° (aus Alkohol). — Acetylderivat Nadeln, *F.* 241° (aus Alkohol).

Die schwer lösliche, citronengelbe *Diazoverbindung*³ gibt mit β -Naphthol einen gelbroten Farbstoff. Absorptionsstreifen in wässriger Lösung bei 500, in Schwefelsäure bei 629 und 587,5.

Bestimmung durch *Diazotieren* siehe oben.

Nach VAUBEL¹⁰ S. 351. Nimmt 1 Atom Brom auf.

527. 5-Aminonaphthalinsulfosäure-1, Laurentsäure.



Feine Nadeln mit 1 H₂O, das bei 110° entweicht^{3, 11} (aus heißem Wasser). Die Lösungen, auch der Salze, fluorescieren grün. Natrium- und Calciumsalz sind in Alkohol löslich³.

Nachweis. Mit *Bromwasser* intensiv violette Färbung, die rasch kirschrot wird und dann verblaßt³.

¹ FIERZ-DAVID: *Org. Farbst.* 669 (1926).

² DRP. 74688 (1894).

³ FIERZ-DAVID: *Org. Farbst.* 667 (1926).

⁴ SCHMIDT, SCHAAL: *B.* 7, 1368 (1874).

⁵ ERDMANN: *A.* 247, 314 (1888).

⁶ MARTIUS: *Z.* 1868, 81. — DARMSTÄDTER, WICHELHAUS: *A.* 152, 299 (1869).

⁷ PIRIA: *A.* 78, 41 (1851).

⁸ SCHROETER: *B.* 39, 1564 (1906).

⁹ CLEVE: *B.* 23, 961 (1890).

¹⁰ VAUBEL: *Ch. Ztg.* 17, 1265 (1893).

¹¹ ERDMANN: *A.* 275, 265 (1893).

*Acetylderivat*¹. Krystallines Pulver mit 4 H₂O. — Amid *F.* 231—232° (aus viel Alkohol).

*Amid*². *F.* 259—260°, Täfelchen (aus Alkohol).

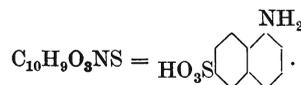
Mit β -Naphthol kuppelt die citronengelbe *Diazoverbindung*³ zu einem gelbroten Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser bei 499, in Schwefelsäure bei 608,5 und 568.

Mit *R*-Salz blauroter Farbstoff. Abs. Streifen in Schwefelsäure bei 594,5 und 555³.

Bestimmung mit Nitrit siehe S. 380.

C ₁₀ H ₉ O ₃ NS	M. G. 223
C	53,8%
H	4,0%
N	6,3%
S	14,4%

528. 1-Aminonaphthalinsulfosäure-6, Clevesäure-1, 6.



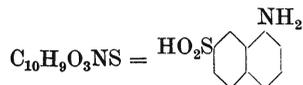
Würfel (aus Wasser), Blättchen oder Tafeln (beim langsamen Krystallisieren), feine Nadeln (durch Fällung)⁴. Mit 2 H₂O⁵. Die wässrige Lösung der Salze fluoresciert schwach grün⁴.

Nachweis. Die wässrige Lösung der Säure wird durch *Eisenchlorid* intensiv blau gefärbt⁵.

*Diazoverbindung*⁴. Feine Nadeln. Mit β -Naphthol gelbroter Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 499, in Schwefelsäure 607,5, 568,5. Mit *R*-Salz blauroter Farbstoff. Abs. Streifen in Schwefelsäure 572, 537,5.

Bestimmung mit Nitrit S. 380. Man kann bei 0° diazotieren und so lange Nitrit zugeben, bis die anfänglich violette Farbe einer rein blauen Platz macht. Rascher kommt man zum Ziel, wenn man die Hauptmenge des Nitrits zu der neutralen Lösung hinzugibt und unter gutem Rühren ansäuert⁶.

529. 1-Aminonaphthalinsulfosäure-7, Clevesäure-1, 7, 9-Säure.



Nadeln oder Prismen mit 1 H₂O (aus Wasser)⁷. Die leicht löslichen Salze zeigen in Wasser grüne Fluorescenz⁴.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid*^{4, 6} kornblumenblaue Färbung, auf Essigsäure-zusatz rot.

Die leicht lösliche *Diazoverbindung*⁴ bildet mit β -Naphthol einen fuchsinroten Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 500, in Schwefelsäure 572.

Bestimmung wie oben.

¹ DRP. 69555 (1893).

² EKBOM: B. 23, 1120 (1890).

³ FIERZ-DAVID: Org. Farbst. 667 (1926).

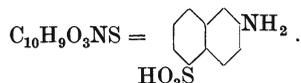
⁴ FIERZ-DAVID: Org. Farbst. 668 (1926).

⁵ ERDMANN: A. 275, 207, 267 (1893).

⁶ FIERZ-DAVID: Farbenchemie 250 (1924).

⁷ ERDMANN: A. 275, 272 (1893).

530. 2-Aminonaphthalinsulfosäure-5.



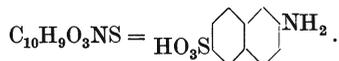
Lange, feine Nadeln¹ oder Tafeln². Sehr schwer löslich². Die Lösungen der Salze fluorescieren rotblau^{1, 3}.

Nachweis. *Diazoverbindung*¹. Gelbgrünes Krystallpulver. Mit β -Naphthol orangeroter Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 492,5, in Schwefelsäure 576, 541,5.

Bestimmung durch Nitrit S. 380.

Nach VAUBEL S. 351. Die Säure nimmt 2 Atome Brom auf.

531. 2-Aminonaphthalinsulfosäure-6, Brönnersäure.



Seidenglänzende Blätter, Schuppen oder flache Nadeln⁴ mit 1 H₂O⁵ (aus lau-warmem Wasser)⁴. Sehr schwer löslich². Die Salze sind silberglänzend und meist schwer löslich. Ihre Lösungen¹, sowie die der freien Säure⁵, fluorescieren blau. Beim Kochen mit Wasser wird die Säure als wasserfreies, fast unlösliches Pulver erhalten⁶.

Nachweis. *Kaliumsalz*⁵ mit 1 H₂O. Lange, seidenglänzende Nadeln aus Wasser, in dem es 1 : 40—45 löslich ist. Das Krystallwasser entweicht im Exsiccator.

*Bariumsalz*⁵ mit 6 H₂O. Lange, seidenglänzende Nadeln aus Wasser, in dem es 1 : 450 löslich ist.

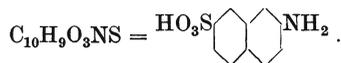
*Kupfersalz*⁵ mit 4 H₂O. Mikroskopisch kleine Nadelchen von mussivgold-ähnlicher Farbe, nach dem Trocknen rot. In Wasser äußerst schwer löslich.

Die ziemlich schwer lösliche *Diazoverbindung*¹ gibt mit β -Naphthol einen scharlachroten Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 494, in Schwefelsäure 579,5, 543,5.

*Trennung*⁴ von 2-Aminonaphthalinsulfosäure-7 durch wiederholtes Umkrystallisieren aus lauwarmem Wasser, in dem letztere Säure weit leichter löslich ist.

Bestimmung mit Nitrit S. 380.

532. 2-Aminonaphthalinsulfosäure-7, Amino-F- oder σ -Säure.



Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser)⁴. Durch Fällen in der Hitze mit 1 H₂O⁶. Durch Kochen mit Wasser wird sie als wasserfreies Pulver erhalten⁶. Schwer löslich^{2, 7}. Die Lösungen der Salze fluorescieren rotviolett¹.

Nachweis. *Calciumsalz*⁴ mit 6 H₂O. Blau fluorescierende Blättchen (aus Wasser).

*Diazoverbindung*¹. Grob krystallines, orangerotes Pulver, schwer löslich. Mit β -Naphthol scharlachroter Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 493, in Schwefelsäure 580, 543.

Bestimmung mit Nitrit S. 380.

¹ FIERZ-DAVID: Org. Farbst. 670 (1926).

² WATERMAN, GROOT: Ch. Week. 25, 40 (1928).

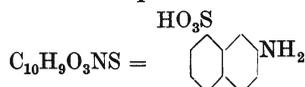
³ DRP. 29084 (1884). — GREEN: Soc. 55, 35 (1889).

⁴ SCHULTZ: B. 20, 3159 (1887).

⁵ FORSLING: B. 20, 77 (1887).

⁶ BAEYER, DUISBERG: B. 20, 1429 (1887). ⁷ WEINBERG: B. 20, 2909 (1887).

533. 2-Aminonaphthalinsulfosäure-8.



Prismen (aus Wasser), lange, feine Nadeln (durch Fällung)^{1, 2}. Die Lösungen, auch die der Salze, fluorescieren blau^{3, 4}. Löslich in Wasser 1:1300⁵.

Nachweis. Die grüngelbe, schwer lösliche *Diazoverbindung*¹ gibt mit β -Naphthol einen scharlachroten Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 494,5, in Schwefelsäure 581, 544,5.

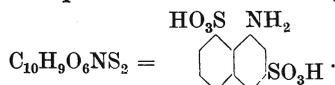
*Kaliumsalz*⁵ mit 1 H₂O, das erst über 100° vollständig entweicht. Kleine Rhomboeder, sehr leicht löslich in Wasser.

*Calciumsalz*⁵ mit 11 H₂O lange, gelbliche Nadeln, wasserfrei farblos. Löslich in Wasser 1:11.

Bestimmung mit *Nitrit* S. 380.

C ₁₀ H ₉ O ₃ NS	M. G. 223
C	53,8%
H	4,0%
N	6,3%
S	14,4%

534. 1-Aminonaphthalindisulfosäure-3, 8, ϵ -Säure.



Fettglänzende Schuppen, die über Schwefelsäure matt werden⁶, mit 3 H₂O, äußerst leicht löslich in Wasser. Die Lösungen der Salze fluorescieren blau⁷.

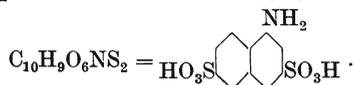
Nachweis. *Saures Natriumsalz*^{6, 7}. NaC₁₀H₈O₆NS₂ + 2H₂O. Lange Nadeln oder dünne Prismen (aus Wasser).

*Saures Bariumsalz*⁶ mit 2½ H₂O. Mikroskopische Nadelchen, oft Garben. In kaltem Wasser schwer löslich.

*Diazoverbindung*⁷. Farblose, schwer lösliche Nadeln. Mit β -Naphthol blau-roter Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 492, in Schwefelsäure 578,5, 542.

Bestimmung mit *Nitrit* S. 380.

535. 1-Aminonaphthalindisulfosäure-3, 6, Freund'sche Säure.



Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol⁸. Die Lösungen der Salze fluorescieren blau⁷.

Nachweis. *Natriumsalz*⁹ NaC₁₀H₈O₆NS₂ + 3 H₂O. Nadeln (aus Wasser).

*Calciumsalz*⁸ CaC₁₀H₇O₆NS₂ + 5 H₂O. Schuppen oder Tafeln (aus wenig Wasser).

*Diazoverbindung*⁷ gibt mit β -Naphthol blau-roten Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 498,5, in Schwefelsäure 604,5, 568.

Bestimmung mit *Nitrit* S. 380.

¹ FIERZ-DAVID: Org. Farbst. 670 (1926).

² WATERMAN, GROOT: Ch. Week, 25, 40 (1928).

³ DRP. 29084 (1884). — GREEN: Soc. 55, 35 (1889).

⁴ FORSLING: B. 20, 1427 (1887).

⁵ FORSLING: B. 20, 2103 (1887).

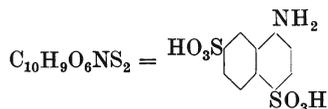
⁶ BERNTHSEN: B. 22, 3328 (1889).

⁷ FIERZ-DAVID: Org. Farbst. 668 (1926).

⁸ ALÉN: Öf. Sv. 1883 Nr 8, 7.

⁹ ARMSTRONG, WYNNE: Ch. News 71, 254 (1895).

536. 1-Aminonaphthalindisulfosäure-4, 7, Dahlsäure III.



Rosettenförmig angeordnete oder verfilzte, kleine Nadeln (aus Wasser)¹. Die Lösungen der Salze fluorescieren schwach blau².

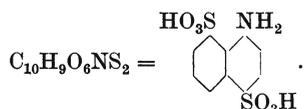
Nachweis. *Kaliumsalz*³ mit 2½ H₂O. Große, kompakte, augitartige Krystalle (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei. Mit Goldchlorid leuchtende Orange-färbung.

*Diazoverbindung*². Gelber, kleisterartiger Brei. Mit β-Naphthol roter Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 498,5, in Schwefelsäure 617, 575.

Bestimmung mit Nitrit S. 380.

Nach VAUBEL S. 351. Die Säure nimmt 1 Atom Brom auf.

537. 1-Aminonaphthalindisulfosäure-4, 8, α-Säure S.

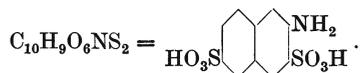


Die Lösungen der Salze fluorescieren grün⁴.

Nachweis. *Diazoverbindung*² mit β-Naphthol blauroter Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 491, in Schwefelsäure 540.

Bestimmung mit Nitrit S. 380.

538. 2-Aminonaphthalindisulfosäure-3, 6, Amino-R-Säure.

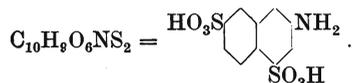


Glasglänzende Platten, die rasch verwittern (aus Wasser)⁵. Die Lösungen, auch der Salze, fluorescieren violettblau^{5, 6}.

Nachweis. *Diazoverbindung*⁶. Hellgelbe Nadelchen, schwer löslich. Mit β-Naphthol blauroter Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 493,5. Mit R-Salz fuchsin-roter Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 495, in Schwefelsäure 583, 547.

Bestimmung mit Nitrit S. 380.

539. 2-Aminonaphthalindisulfosäure-4, 7.



Die verdünnten Lösungen der Salze fluorescieren stark blau⁷.

Nachweis. *Saures Natriumsalz*^{6, 8} mit 1 H₂O. Verfilzte Nadelchen (aus Wasser).

*Neutrales Bariumsalz*⁷. Prismen (aus heißem Wasser).

¹ DRP. 41957 (1886).

² FIERZ-DAVID: Org. Farbst. 668 (1926).

³ ERDMANN: A. 275, 220 (1893).

⁴ DRP. 75084 (1899).

⁵ VELEY: Soc. 91, 174 (1907).

⁶ FIERZ-DAVID: Org. Farbst. 671 (1926).

⁷ DRESSSEL, KOTHE: B. 27, 1194 (1894).

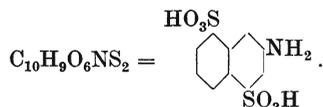
⁸ DRP. 84991 (1895).

*Diazoverbindung*¹. Gelbe Nadelchen, mäßig löslich. Mit β -Naphthol orange-roter Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 495, in Schwefelsäure 582, 542,5.

Bestimmung mit Nitrit S. 380.

C ₁₀ H ₉ O ₆ NS ₂ M. G. 303	
C	39,6%
H	3,0%
N	4,6%
S	21,1%

540. 2-Aminonaphthalindisulfosäure-4, 8, Säure IV.



Konzentrisch gruppierte Prismen^{1, 2}. Die alkalische Lösung fluoresciert tiefblau². Schwer löslich in mäßig konz. Schwefelsäure³.

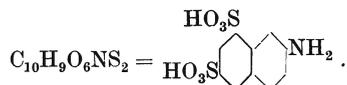
Nachweis. *Saures Natriumsalz*³. Nadeln (aus Wasser).

*Bariumsalz*³. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich.

*Diazoverbindung*¹. Schwach gelbliche Nadelchen, ziemlich schwer löslich. Mit β -Naphthol scharlachroter Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 492, in Schwefelsäure 581,5, 544,5.

Bestimmung mit Nitrit S. 380.

541. 2-Aminonaphthalindisulfosäure-6, 8, Amino-9-Säure.



Kleine, feine, monokline Nadeln mit 4 H₂O (aus Wasser durch konz. Salzsäure⁴). Auslöschungsschiefe 11—13°. Die Salze fluorescieren tiefblau⁵.

Nachweis. *Neutrales Natriumsalz*⁴ mit 3 H₂O. Schöne Prismen (aus wenig Wasser). Verliert 2 H₂O bei 120°, das dritte bei 150°.

*Saures Natriumsalz*⁴ mit 4 H₂O, die bei 120° entweichen. Feine, lange Nadeln.

*Neutrales Kaliumsalz*⁴ mit 2 H₂O, die bei 120° entweichen. Schöne, glänzende Prismen.

*Saures Kaliumsalz*⁴ mit 2 H₂O, das auch bei 150° nicht vollständig wasserfrei wird. Sehr schöne, lange, rhombische Krystalle.

*Nickelsalz*⁴ mit 6 H₂O. Grüne, strahlige, monokline Prismen. Wird bei 150° wasserfrei und hellgelb.

Die diazotierte Säure gibt mit β -Naphthol einen blauroten Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 494,5, in Schwefelsäure 583,5, 546⁵.

Bestimmung mit Nitrit S. 380.

Neben 2-Aminonaphthalinsulfosäure-5,7 siehe S. 386.

¹ FIERZ-DAVID: Org. Farbst. 671 (1926).

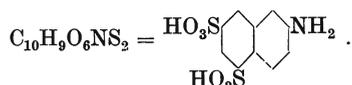
² DRP. 65997 (1892).

³ FRIEDLÄNDER, FISCHER: Mitt. Techn. Gew. Wien (2) 8, 324 (1899).

⁴ FIERZ-DAVID: Hel. 6, 1150 (1924).

⁵ FIERZ-DAVID: Org. Farbst. 672 (1926).

542. 2-Aminonaphthalindisulfosäure-5, 7.



Lange, schön ausgebildete, rhombische Nadeln mit 5 H₂O (aus Salzsäure). Glänzende Blättchen (aus Wasser). Verliert das Wasser bei 150°¹. Die Lösung der Säure fluoresciert grün².

Nachweis. *Neutrales Natriumsalz*¹ mit 6 H₂O, das vollständig bei 150° entweicht. Feine, verfilzte Nadeln, die bei Handwärme im Krystallwasser schmelzen.

*Saures Natriumsalz*¹ mit 4 H₂O. Garben rhombischer Nadeln.

*Neutrales Kaliumsalz*¹ mit 2 H₂O, das bei 120° entweicht. Rosetten rhombischer Nadeln.

*Saures Kaliumsalz*¹ mit 4 H₂O, gibt bei 120° 3 H₂O, bei 150° alles Wasser ab. Feine, kurze, rhombische Prismen.

Nickelsalz^{1, 3} mit 6 H₂O. Schön ausgebildete, rhombische Nadeln oder Prismen. Verhält sich beim Erhitzen wie die 2, 6, 8-Verbindung.

Die *Diazoverbindung*² gibt mit *β-Naphthol* einen blauroten Farbstoff. Abs. Streifen in Wasser 490,5, in Schwefelsäure 580, 543.

Bestimmung mit Nitrit S. 380.

Neben 2-Aminonaphthalindisulfosäure-6, 8⁴. Zuerst ermittelt man den Gesamtverbrauch an Nitrit. Dann titriert man die 2, 5, 7-Säure mit Hypobromit, gegen das die 2, 6, 8-Säure indifferent ist, während die 2, 5, 7-Säure genau 2 Atome Brom addiert. Man löst 2 g Säure in 300 ccm Wasser, fügt 20 ccm konz. Salzsäure zu und kühlt auf 0° ab. Es wird nun so lange ⁿ/₅-Natriumhypobromit zugetropft, bis Jodkaliumstärkepapier deutlich gebläut wird.

Stellung der Hypobromitlösung: 14 g reines Ätzkali werden in 500 ccm Wasser gelöst, abkühlen gelassen, 200 g Eis zugegeben und 16 g Brom eingerührt. Man verdünnt auf 1 l und stellt gegen arsenige Säure ein.

C ₁₀ H ₉ O ₆ NS ₂ M. G. 303	
C	39,6%
H	3,0%
N	4,6%
S	21,1%

543. Phenylhydrazin.



Monoklin-prismatische⁵ Tafeln⁶, *F.* 19,6°⁷. Krystallisiert in Gegenwart von Wasser mit ¹/₂ H₂O, hat dann *F.* 25°^{8, 9}. *Kp.*₇₆₀ 243,5° (korr.)¹⁰. Mit Wasserdampf etwas schwerer flüchtig als Anilin⁶. 1 g muß mit 10 ccm 5proz. Essigsäure klare Lösung geben⁶. Riecht unangenehm und ist sehr giftig.

Nachweis. Mit *Nitroprussidnatrium* gibt die mit Formaldehyd erhitzte Probe Blaufärbung, die durch Zusatz von Lauge vertieft wird¹¹.

*Chlorhydrat*⁶. Blättchen, *F.* 243—246°¹² (aus Alkohol). Sublimierbar⁶.

*Phenylglucosazon*⁹ S. 89.

¹ FIERZ-DAVID: *Hel.* **6**, 1148 (1924).

³ FIERZ-DAVID: *Hel.* **6**, 1150 (1924).

⁵ HAUSHOFER: *Z. Kr.* **7**, 288 (1883).

⁷ E. FISCHER: *B.* **41**, 74 (1908).

⁹ Lunge, *Berl III*, 890 (1923).

¹¹ SIMON: *Bull.* (3) **19**, 299 (1898).

² FIERZ-DAVID: *Org. Farbst.* 672 (1926).

⁴ FIERZ-DAVID: *Farbenchemie* 252 (1924).

⁶ E. FISCHER: *A.* **190**, 82 (1878).

⁸ BERTHELOT: *A. ch.* (7) **4**, 124 (1895).

¹⁰ PERKIN: *Soc.* **69**, 1209 (1896).

¹² AUTENRIETH: *B.* **29**, 1656 (1896).

1-Phenyl-4-p-nitrophenylsemicarbazid¹. Gelbe Nadeln, *F.* 211—213° (aus Alkohol).

2, 4-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazon². Rotbraune Nadeln, *F.* 232° (aus Aceton).

Bestimmung^{3, 4}. 0,2 g Chlorhydrat oder freie Base erhitzt man mit 60 ccm Arsensäurelösung⁵ am Rückflußkühler, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und weiter 40 Minuten. Eine Platinspirale dient gegen Siedeverzug. Nach dem Erkalten fügt man 20 ccm Wasser und 20 ccm 2proz. Natronlauge zu, resp. soviel, daß Phenolphthalein eben alkalische Reaktion anzeigt. Dann säuert man mit Salzsäure an, fügt 60 ccm gesättigte Natriumbicarbonatlösung zu und titriert die arsenige Säure mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung. 1 ccm Jodlösung = 0,0027 g Phenylhydrazin.

Nach E. v. MEYER⁶: *M.* 460.

Durch *Titration* mit Methylorange (einbasisch): ASTRUC: *C. r.* **129**, 1021 (1899).

Mikrochemischer Nachweis⁷. Furol und Natriumacetat. Blättrige Krystalle von rechteckigem, 6eckigem oder unregelmäßigem Umriß. Zum Aufsuchen der zarten Konturen empfiehlt sich die Anwendung gekreuzter Nikols.

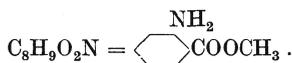
Chloralhydrat + Natriumacetat farblose Nadeln, gerade Auslöschung, Subtraktionsfarben in der Längsrichtung⁸.

Reaktion mit *Brenztraubensäure* *S.* 169.

Perchlorsäure mit Phenylhydrazinchlorhydrat dicke, seidenglänzende, doppelbrechende Prismen. Gerade Auslöschung⁹.

C ₆ H ₈ N ₂	M. G. 108
C	66,7%
H	7,4%
N	25,9%

544. Anthranilsäuremethylester.



Große, flächenreiche Krystalle (aus Alkohol), *F.* 24—25°¹⁰. Riecht in der Verdünnung nach Orangeblüten¹⁰, *Kp.*₁₁ 127°. Fluoresciert in festem Zustand und namentlich in alkoholischer Lösung schön blau^{10, 11}. Flüchtig mit Wasserdampf¹².

Nachweis. Beim Erhitzen mit *Phenylsenföl* auf 100—120° entsteht quantitativ Thiophenylketotetrahydrochinazolin¹³. *F.* über 300° (aus verd. Alkohol). Sublimiert bei 160—170°. Leicht löslich in Lauge, sehr schwer in Alkohol. Kann zur Bestimmung benutzt werden (auf 2% genau)¹³.

Man löst in 10proz. Schwefelsäure, diazotiert und kuppelt mit *β-Naphthol*. Gelber Farbstoff, in konz. Schwefelsäure mit intensiv rotvioletter Farbe löslich¹⁴.

Pikrat^{11, 13}. Gelbe Nadeln, *F.* 105—106° (aus Alkohol).

¹ VAN HOOGSTRATEN: *Rec.* **51**, 429 (1932).

² SACHS, KEMPF: *B.* **35**, 1230 (1902). — Empfindlichkeit 1 : 100000.

³ Lunge, Berl III, 890 (1923).

⁴ CAUSSE: *Bull.* (3) **19**, 148 (1898) — *Z. anal.* **39**, 65 (1900).

⁵ 125 g reine Arsensäure in 450 ccm Wasser und 150 g reiner konz. Salzsäure auf dem Wasserbade lösen, nach Erkalten filtrieren und mit Eisessig auf 1 l auffüllen.

⁶ E. v. MEYER: *J. pr.* (2) **36**, 115 (1887). — PETRENKO, KRITSCHENKO: *A.* **341**, 152 (1905).

⁷ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 237.

⁸ BEHRENS: *Z. anal.* **43**, 343 (1904).

⁹ CORDIER: *M.* **43**, 525 (1922).

¹⁰ DRP. 110386 (1898). — WALBAUM: *J. pr.* (2) **59**, 350 (1899).

¹¹ Gildemeister, Hoffmann I, 681 (1928).

¹² SCHMIDT: *J. pr.* (2) **36**, 374 (1887).

¹³ MAC COY: *B.* **31**, 1688 (1898). — FREUNDLER: *Bull.* (3) **31**, 882 (1904).

¹⁴ POWER: *Am. soc.* **43**, 477 (1921).

*Benzoylderivat*¹. Lange Nadeln, *F.* 100—102° (aus Alkohol).

Bestimmung nach ZEISEL: *M.* 495.

Nach HESSE, ZEITSCHEL² (bei Abwesenheit anderer basischer Verbindungen, wie Methylantranilsäuremethylester). Das Öl wird mit 6 Vol. Äther verdünnt, auf -4° abgekühlt und unter Rühren tropfenweise ein kaltes Gemisch von 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 5 Vol. Äther zugesetzt, solange ein Niederschlag entsteht. Das Sulfat wird bis zur Geruchlosigkeit mit trockenem Äther gewaschen, in Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und ohne zu filtrieren mit $\frac{n}{2}$ -Lauge titriert. *s* g Öl verbrauchen *a* ccm Lauge.

$$\% \text{ Anthranilsäureester} = \frac{a \cdot 3,775}{s}$$

Man verseift nun durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen mit überschüssiger $\frac{n}{2}$ -Kalilauge auf dem Wasserbad. *b* ccm Lauge werden zur Verseifung gebraucht.

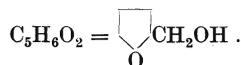
$$\% \text{ Ester} = \frac{b \cdot 7,55}{s}$$

a muß doppelt so groß sein als *b*.

Nach ERDMANN^{3,4}. Man diazotiert die saure Lösung mit 5proz. Natriumnitrit möglichst rasch und titriert mit 0,2proz. α -Naphthollösung in 30proz. Alkohol. Siehe auch *M.* 545.

C ₈ H ₉ O ₂ N M. G. 151	
C	63,6%
H	5,9%
N	9,3%
CH ₃ O	20,5%

545. Furalkohol.



Wasserhelle Flüssigkeit von schwachem, aber charakteristischem Geruch. Schmeckt bitter⁵. *Kp.*₇₅₈ 170—171°, *Kp.*₁₀ 68—69°⁵.

Nachweis. 1 ccm der wässrigen Lösung 1:1000 färbt beim Erhitzen den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan noch sehr deutlich blaugrün⁵.

Die salzsaure Lösung wird durch *Benzaldehyd* und *Acetaldehyd* grasgrün, beim Erwärmen fast schwarzgrün, mit *Furol* intensiv blauviolett, mit *Formaldehyd* gelbgrün, dichroitisch⁵.

*Anthrachinon- β -carbonsäureester*⁶. *F.* 160—161° (aus Ligroin).

*Phenylurethan*⁷. Zarte Nadelchen, *F.* 45° (aus Benzol-Petroläther).

Diphenylurethan^{5,8}. Glänzende, schwach gelbliche Nadeln, *F.* 97,5—98° (aus Ligroin oder Alkohol).

¹ ERDMANN: B. **32**, 1215 (1899). — Schimmel **1903 II**, 81.

² HESSE, ZEITSCHEL: B. **34**, 296 (1901) — J. pr. (2) **64**, 246 (1901). — LALOUE: Bull. (4) **7**, 1101 (1910).

³ POWER: Am. soc. **43**, 477 (1921).

⁴ ERDMANN: B. **35**, 24 (1902). — HESSE, ZEITSCHEL: B. **35**, 2355 (1902). — SCOTT: Ind. eng. ch. **15**, 732 (1923).

⁵ ERDMANN: B. **35**, 1851 (1902).

⁶ REICHSTEIN: Hel. **9**, 805 (1926).

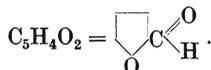
⁷ WIENHAUS: B. **53**, 1663 (1920).

⁸ MASSON: C. r. **149**, 630 (1909).

α -Naphthylurethan¹. *F.* 129—130° (aus Ligroin).
Triphenylmethylläther². Platten, *F.* 137—138° (aus Alkohol).

C ₅ H ₆ O ₂	M. G. 98
C	61,2%
H	6,1%

546. Furol.



Nach Bittermandelöl und Zimtöl riechende Flüssigkeit³, *F.* 160,5—160,7°⁴.
Nachweis. Mit einer Eisessiglösung von *Benzidin* Violettfärbung⁵.

Man erhitzt 5 ccm der Lösung mit 5 ccm Salzsäure und 0,02 g *Orcin*⁶ zum Sieden und versetzt mit Amylalkohol, der die Blaufärbung aufnimmt. Bis zu 1 : 600000. Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung: FLEURY, POIROT: *J. pharm. chim.* (7) **26**, 87 (1922).

Man erhitzt 5 Minuten mit *Barbitursäure*, kühlt ab und schüttelt mit Anilin aus, das sich tiefblau bis violett färbt, auf Zusatz von Essigsäure violett bis rot. Bis 1 : 1000000⁶.

*2, 4-Dinitrophenylhydrazon*⁷. Stabile Form, dunkelrote Plättchen, *F.* 230° (aus Eisessig oder salzsäurehaltigem Alkohol, dann Pyridin).

*Dimethon*⁸. Nadeln, *F.* 160° (aus 80proz. Alkohol). Mit Eisenchlorid braunviolett. Anhydrid glänzende Blättchen, *F.* 162—165° (aus Alkohol).

*1, 3-Dimethylbarbitursäurederivat*⁶. Gelbe Platten oder Krystallsand, *F.* 195 bis 196° (aus Eisessig).

Absorptionsstreifen der Reaktionsprodukte mit Resorcin 504, β -Naphthol (568), 525, 496. Diphenylamin 648, 492, Anilinacetat 550, *Orcin* (632, 609) 482⁹.

Bestimmung nach SASAKI¹⁰. 5—18 mg Furol in 100 ccm 6proz. Salzsäure mit 5 ccm 2proz. Bromkalium und 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Kaliumbromat 2 Stunden verschlossen stehen lassen, 10 ccm Jodkalium zugeben, mit $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat titrieren.

Nach der *Hydroxylaminmethode* (S. 69, 71): NOLL, BOLZ, BELZ: Papierfabrikant **28**, 565 (1930). Schnell und genau.

Über weitere Methoden *M.* 483. — Mit *2, 4-Dinitrophenylhydrazin*: SIMON: *Bioch.* **247**, 171 (1932). — FERNANDEZ, SOCIAS, TORRES: *C.* **1932 I**, 1808.

Zur Bestimmung neben *Methylfurol* fällt man mit Barbitursäure beide Substanzen und ermittelt das Methylfurol durch Extraktion mit Alkohol¹¹.

Mikrochemischer Nachweis¹². *o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat* goldgelbe, spitze Nadeln, oft rankenartig verschlungen. *p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat* Bündel kleiner, brauner Nadeln oder Prismen, auch zierliche, moosartige Gebilde. Noch 0,005 mg nachweisbar.

m-Nitrobenzhydrazid farblose Fäden. *p-Nitrobenzaldehyd* farblose, stark zerklüftete Krystalle. Siehe auch EMICH: *Mikrochemie* 1926, 258.

¹ BICKEL, FRENCH: *Am. soc.* **48**, 749 (1926).

² HURD, THOMAS: *Am. soc.* **55**, 423 (1933).

³ STENHOUSE: *A.* **35**, 301 (1840).

⁴ SCHIFF: *A.* **220**, 103 (1883).

⁵ VAN ECK: *Ph. Week.* **60**, 1204 (1923).

⁶ AKABORI: *Proc. Imp. Ac. Tokyo* **3**, 342 (1927) — *B.* **66**, 141 (1933).

⁷ SIMON: *Bioch.* **247**, 171 (1932) — *B.* **66**, 320 (1933). — BREDERECK: *B.* **65**, 1836 (1932).

⁸ VORLÄNDER: *Z. anal.* **77**, 267 (1929).

⁹ MIDDENDORF: *Rec.* **38**, 1 (1919).

¹⁰ SASAKI: *Bull. agr. ch. soc. Japan* **6**, 42 (1930). — Siehe auch PERVIER, GORTNER: *Ind. eng. ch.* **15**, 1255 (1923). — KLINE, ACREE: *Bur. Stand. J. res.* **8**, 25 (1932).

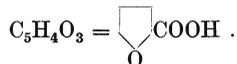
¹¹ SCHMIDT-NIELSEN, HAMMER: *Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl.* **5**, 84 (1932).

¹² GRIEBEL: *Z. Nahr.* **47**, 218 (1924). — GRIEBEL, WEISS: *Mik.* **5**, 158 (1927).

Mikrocolorimetrische Bestimmung. TOLMAN: Am. soc. **28**, 1619 (1906). — YOUNGBURG, PUCHER: J. biol. chem. **61**, 741 (1924). — HOFFMAN: J. biol. chem. **73**, 15 (1927). — LAMPITT, HUGHES, TRACE: Analyst **52**, 260 (1927).

C ₆ H ₄ O ₂	M. G. 108
C	66,7%
H	3,7%

547. Brenzschleimsäure, Furancarbonsäure.



Monokline¹ Prismen, *F.* 133° (korr.)² aus Wasser³. Sublimiert unter dem *F.*, rasch bei 50 mm in langen Nadeln⁴. Siehe auch *M.* 366, 513.

Nachweis. Mit *Eisenchlorid* rotgelber Niederschlag.

Die Lösung in Vitriolöl färbt sich beim Erwärmen mit *Isatin* tiefviolettblau⁵.

*Amid*⁶. Krystallwarzen. Sublimiert schon bei 100° in Nadeln, *F.* 142—143°. Tetrabromid *F.* 121° (u. Zers.) aus Essigester⁷.

*Anilid*⁸. Silberglänzende Blätter und Nadeln, *F.* 123,5° (aus Alkohol oder Äther).

p-Nitrobenzylester⁹. *F.* 133,5° (aus 70proz. Alkohol).

*Hydrazid*¹⁰. Prismen, *F.* 80° (aus Alkohol).

Chlorhydrat Tafeln, *F.* 178° (aus Wasser).

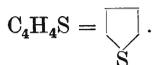
Acetylderivat Blättchen, *F.* 153,5° (aus Alkohol). — Benzoylderivat Blättchen, *F.* 226° (aus Eisessig).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

Mikrochemischer Nachweis. EMICH: Mikrochemie 1926, 258.

C ₅ H ₄ O ₃	M. G. 112
C	53,6%
H	3,6%

548. Thiophen.



Farblose, sehr leicht bewegliche, schwach riechende Flüssigkeit, *Kp.* 84°¹¹.

Nachweis. *Indopheninreaktion*. Beim gelinden Erwärmen¹² mit *Isatin* und konz. Schwefelsäure tiefblaue Färbung. Ebenso tritt Blaufärbung ein beim Schüttern von thiophenhaltigem Benzol mit nitroshaltiger Schwefelsäure^{11, 13, 14}.

Mit *Antimonpentachlorid*¹⁵ in Tetrachlorkohlenstoff grünliche Färbung und Niederschlag.

¹ NEGRI: G. **26 I**, 74 (1896).

² HILL: Am. **3**, 38 (1881).

³ GARELLI: G. **26 I**, 73 (1896).

⁴ VOLHARD: A. **26 I**, 380 (1891).

⁵ V. MEYER: B. **16**, 1477 (1883). — YODER, TOLLENS: B. **34**, 3461 (1906).

⁶ CIAMICIAN, DENNSTEDT: B. **14**, 1058 (1881). — WALLACH: A. **214**, 227 (1882).

⁷ SAUNDERS: Am. **15**, 133 (1893).

⁸ SCHIFF: A. **239**, 367 (1887). — CURTIUS, LEIMBACH: J. pr. (2) **65**, 35 (1902).

⁹ LYONS, REID: Am. soc. **39**, 1743 (1917).

¹⁰ CURTIUS, LEIMBACH: J. pr. (2) **65**, 24 (1902).

¹¹ V. MEYER: B. **15**, 2893 (1882); **16**, 1465 (1883) — Thiophengruppe **7**, 16 (1888).

¹² STORCH: B. **37**, 1961 (1904). — LIEBERMANN, PLEUS: B. **37**, 2464 (1904).

¹³ KREIS: Ch. Ztg. **26**, 523 (1902).

¹⁴ LIEBERMANN: B. **20**, 3231 (1887). — SCHWALBE: B. **37**, 324 (1904).

¹⁵ HILPERT, WOLF: B. **46**, 2215 (1913).

Mit *Phenanthrenchinon*¹ tiefgrüne Flocken, schwer löslich in konz. Schwefelsäure.

Mit ammoniakalischer *Nickelcyanürlösung*² krystalliner, violettweißer Niederschlag.

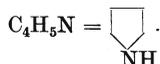
Beim Kochen von thiophenhaltigem Benzol mit wässriger *Quecksilberacetatlösung* Fällung, weiß, feinkörnig³.

Bestimmung. Colorimetrisch mittels der Indopheninreaktion: SCHWALBE: Ch. Ztg. 29, 895 (1905).

Mikrochemischer Nachweis. EMICH: Mikrochemie 1926, 258.

C ₄ H ₅ N	M. G. 84
C	57,1%
H	4,8%
S	38,1%

549. Pyrrol.



Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Riecht anfänglich chloroformartig, hinterher etwas beißend⁴, *Kp.*₇₆₁ 130—131°⁵.

Nachweis. Mit *Nitroprussidnatrium*⁶ und Lauge braunrot. Der Farbstoff läßt sich mit Chloroform ausschütteln.

*Tetraiodpyrrol*⁷. Schöne, gelbliche Krystalle, *F.* 140—150° (u. Zers.) aus Eisessig (unter 100°).

*Isatinreaktion*⁸. Kalte, wässrige, schwach schwefelsaure Isatinlösung gibt dicken, blauen, wie Indigo aussehenden Niederschlag. Beim Aufkochen⁹ von Isatin und Pyrrol in Eisessig tiefblaue Färbung.

*Fichtenspanreaktion*¹⁰. Die Rotfärbung des Spans mit Salzsäure und Pyrrol-dämpfen zeigen die meisten Verbindungen, die befähigt sind, Pyrrol zu liefern.

Mit *Chloranil*¹¹ weinrot.

*Pyrrolkalium*¹². Weiße, krystalline Masse; für die Isolierung des Pyrrols geeignet.

Mit essigsaurer Lösung von *Phenanthrenchinon*¹³ und etwas Schwefelsäure brauner Niederschlag, in Chloroform rotviolett löslich. Die wässrige Lösung von *Benzochinon*¹³ gibt violette Färbung. Der Farbstoff läßt sich mit Äther extrahieren und mit Chlornatrium aussalzen. Bei Zusatz von verd. Schwefelsäure dunkelgrüner Niederschlag, in Äther unlöslich.

Fügt man zu 5 ccm alkoholischer Pyrrolösung wässrige 2proz. Lösung von *β-naphthochinonsulfosaurem Kalium*¹⁴ und 0,5 ccm Natronlauge, so tritt Violett-färbung auf. Nach Übersättigen mit Salzsäure grün. Noch 5 mg Pyrrol in 1 l nachweisbar.

¹ OSTER: B. 37, 3352 (1904).

² HOFMANN, ARNOLDI: B. 39, 342 (1906).

³ DIMROTH: B. 32, 759 (1899); 35, 2035 (1902). — SCHWALBE: B. 38, 2208 (1905).

⁴ WEIDEL, CIAMICIAN: B. 13, 71 (1880).

⁵ CIAMICIAN, DENNSTEDT: B. 16, 1536 (1883).

⁶ HERZFELD: Bioch. 56, 93 (1913).

⁷ DATTA, PROSAD: Am. soc. 39, 451 (1917).

⁸ V. MEYER: B. 16, 2974 (1883); 17, 1034 (1884).

⁹ CIAMICIAN, SILBER: B. 17, 142 (1884).

¹¹ CIUSA: G. 41 I, 666 (1911).

¹³ V. MEYER, STADLER: B. 17, 1035 (1884).

¹⁴ DENIGÈS: Z. anal. 49, 318 (1910).

¹⁰ NEUBERG: Salkowski-F. 271 (1904).

¹² REYNOLDS: Soc. 95, 506 (1909).

Reaktion von MONTIGNIE¹ S. 393 (Indol). Empfindlichkeitsgrenze 0,00004 g. Beim Ausschütteln mit Chloroform geht ein blauer Farbstoff in Lösung, ein roter bleibt ungelöst.

Mit *Vanillin-Salzsäure*² rötlichgelb. Breites Absorptionsband im Grün, noch bei 1—2 mg im Liter zu erkennen. Mit *Zimtaldehyd*² tief gelb, dann grün. Schmäler Absorptionsstreifen bei *D*, noch bei 5 mg im Liter. *Dimethylaminobenzaldehyd*³ intensiv carminrot. Im Spektrum 2 sehr breite Bänder, eines im Rot, das andere im Blau.

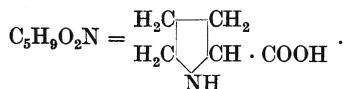
*N-p-Nitrophenyl-N'-pyrrylharnstoff*⁴. Kleine, gelbe Nadeln, *F.* 280° (aus Aceton oder Pyridin).

Bestimmung⁵. 5 ccm Pyrrol mit 200 ccm Wasser schütteln und genügende Mengen starkes Ammoniak zugeben. Unter Schütteln $\frac{n}{2}$ -Jodlösung zugeben, wobei vorübergehend ein Niederschlag entsteht. Schließlich bleibt die Fällung beim Schütteln ungelöst. Man setzt Jod zu, bis Stärke bei der Tüpfelprobe gebläut wird. 1 Pyrrol = 8 Atome Jod.

Mikrochemischer Nachweis. EMICH: Mikrochemie 1926, 258.

C ₄ H ₅ N	M. G. 67
C	71,7%
H	7,4%
N	20,9%

550. Prolin, Pyrrolidin- α -carbonsäure.



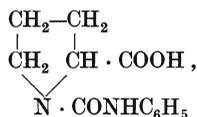
Krystallwasserhaltige, flache Nadeln oder langgestreckte Pyramiden (aus Wasser), die im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei werden und dann bei 203—203,5° schmelzen. Wasserfrei aus Alkohol. Schmeckt süß⁶.

Nachweis. *Kupfersalz*⁶. Tiefblaue, 4seitige Tafeln, gewöhnlich mit scharfem, rautenförmigem Umriß und parallel den Rändern mit vielfachen Unebenheiten. Perlmutterglanz und metallischer Schimmer. Mit 2 H₂O, das über Schwefelsäure entweicht, wobei ein violettes, hygroskopisches Pulver entsteht. Aus Alkohol büschelförmig vereinigte Nadeln.

Die Kupfersalze der aktiven Proline krystallisieren aus Alkohol in dunkelblauen, rhombischen, tafelähnlichen Krystallen⁷.

*Pikrat*⁸. Kleine, gelbe Krystalle, *F.* 135—137° (aus abs. Alkohol).

Mit *Phenylisocyanat*⁹ und Lauge entsteht die Verbindung



¹ MONTIGNIE: Bull. (4) 51, 689 (1932).

² DENIGÈS: Z. anal. 49, 318 (1910).

³ FISCHER, MEYER-BETZ: Z. physiol. 75, 232 (1911).

⁴ VAN HOOOSTRATEN: Rec. 51, 428 (1932).

⁵ DATTA, PROSAD: Am. soc. 39, 451 (1917).

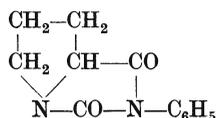
⁶ WILLSTÄTTER, EITTLINGER: A. 326, 105 (1903). — ACKERMANN: Z. Bioch. 57, 105 (1912).

⁷ E. FISCHER, REIF: A. 363, 122 (1908).

⁸ ALEXANDROW: Z. physiol. 46, 17 (1905).

⁹ E. FISCHER: B. 34, 460 (1901).

F. 170° (aus Aceton), die beim Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit starker Salzsäure das Anhydrid



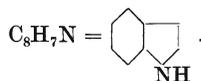
liefert. Feine, farblose Prismen, *F.* 118° (korr.) aus Alkohol.

*Chloraurat*¹. Rhombenförmige Blättchen, *F.* 160—162° (aus Wasser).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₅ H ₉ O ₂ N M. G. 115	
C	52,2%
H	7,8%
N	12,2%

551. Indol.



Große, atlasglänzende, gekrümmte Blätter (aus Ligroin)², benzoessäureähnliche Blättchen (aus Wasser)³, *F.* 52,5°, *Kp.* 253—254° (korr.)⁴, *Kp.* 123°⁵. Nicht ganz reines Indol riecht fäkalienartig, die reine Substanz nach BAEYER⁶ wie Naphthylamin und Indigo, nach GILDEMEISTER, HOFFMANN⁷ nicht gerade unangenehm, verdünnt „blumig“. Mit Wasserdampf flüchtig.

Nachweis. Gibt rote *Fichtenspanreaktion*; sehr empfindlich.

Mit *Nitroprussidnatrium* und Lauge Violettfärbung, gegen Essigsäure beständig⁸.

Mit *p*-*Dimethylaminobenzaldehyd-Salzsäure*⁹ und *Kaliumpersulfat* violettrote Färbung. Der Farbstoff kann mit Chloroform ausgeschüttelt werden.

Reaktion von MONTIGNIE¹⁰. Man kocht die wässrige Lösung mit 8—10 Tropfen 10proz. Selenioxydlösung und 1 ccm konz. Salpetersäure. Prächtig violette Färbung. Empfindlichkeitsgrenze 0,00005 g.

Läßt man Indoldampf über *Oxalsäurepapier*¹¹ streichen, so tritt Rotfärbung ein.

*Natriumbisulfiterbindung*⁴. Seidenglänzende Nadeln (aus viel heißem Methylalkohol).

*Acetylindol*¹². Lange Nadeln, *F.* 182—183° (aus Wasser). Sublimiert in 4seitigen, durch die Basis abgestumpften Pyramiden.

Pikrat. Lange, rote, stark glänzende Nadeln (aus Benzol)^{2, 12}.

¹ WILLSTÄTTER, ETTLINGER: A. **326**, 105 (1903). — ACKERMANN: Z. Bioch. **57**, 105 (1912).

² BAEYER, CARO: B. **10**, 1264 (1877).

³ BAEYER, EMMERLING: B. **2**, 680 (1869).

⁴ CIAMICIAN, ZATTI: B. **22**, 1976 (1889).

⁵ HESSE: B. **32**, 2614 (1899).

⁶ BAEYER: A. Spl. **7**, 58 (1869).

⁷ Gildemeister, Hoffmann I, 678 (1928).

⁸ DENIGÈS: Z. anal. **49**, 317 (1910).

⁹ STEENSMA: Z. physiol. **47**, 15 (1906). — WEEHUIZEN: Ph. Week. **45**, 1325 (1908). — BLUMENTHAL, HERSCHMANN, JACOBY: Bioch. **19**, 521 (1909). — GAUTIER, NOGIER: Bull. (4) **5**, 255 (1909). — Schimmel **1909 I**, 142; **1909 II**, 213. — PRINGSHEIM: Z. Bakt. Paras. **82 I**, 318 (1918). — SALKOWSKI: Bioch. **97**, 123 (1919). — FELLERS, CLOUGH: J. Bact. **10**, 105 (1925).

¹⁰ MONTIGNIE: Bull. (4) **51**, 689 (1932).

¹¹ BORZI: Atti Linc. (5) **13 I**, 272 (1904). — Schimmel **1905**, 121. — THÖNI, GEILINGER: Mitt. Leb. Hyg. **8**, 65 (1917). — HOLMAN, GONZALES: J. Bact. **8**, 577 (1923). — KOSER, GALT: J. Bact. **11**, 293 (1926).

¹² BAEYER: B. **12**, 1314 (1879).

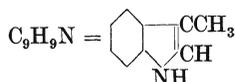
Verbindung mit β -Naphthochinonnatriummonosulfat¹. Gut ausgebildete Nadeln von bläulicher Farbe bis 1 : 256 000. Bei größerer Verdünnung (bis 1 : 1 000 000) grün. Chloroform nimmt mit Rosafärbung auf. Kann zu *colorimetrischen Bestimmungen* dienen.

Bestimmung als Pikrat: HESSE: B. 32, 2612 (1899).

Mikrochemischer Nachweis. EMICH: Mikrochemie 1926, 259.

C ₈ H ₇ N	M. G. 117
C	82,0%
H	6,0%
N	12,0%

552. Skatol.



Glänzende Blättchen, *F.* 95° (aus Ligroin)², *Kp.* 265—266°³. Hat starken, anhaftenden Fäkalgeruch⁴. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf⁵.

Nachweis. Mit konz. Salzsäure violett, mit konz. Schwefelsäure in der Wärme purpurrot⁶.

Fichtenspanreaktion⁶. Anfangs kirschrot, dann violett. Man muß den Span in einer heißen Lösung von Skatol in verd. Alkohol tränken und in kalte, konz. Salzsäure tauchen. Wenn man den mit Salzsäure befeuchteten Span in Skatollösung bringt, tritt die Reaktion nicht ein (Unterschied von Indol). Unterschichtet man eine mit etwas Methylalkohol versetzte Skatollösung mit konz. Schwefelsäure, die etwas Ferriacetat enthält, so entsteht ein violetter Ring. Mischt man nach einigen Minuten, so wird die ganze Flüssigkeit violettrot, bei verdünnten Lösungen rotviolett. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 1 000 000⁷. (Indol gibt die Reaktion nicht.)

Mit alkoholischem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd-Salzsäure blauviolett⁸, nach Zusatz von Nitrit tiefblau.

Reaktion von MONTIGNIE (S. 393) ohne Salpetersäure violett, auf Zusatz der Säure rot.

Skatol gibt nicht die Reaktion mit β -naphthochinonmonosulfosaurem Natrium, kann vielmehr mit Wasserdampf von der Indolverbindung getrennt werden.

Chlorhydrat⁹. Nadelchen, *F.* 167—168° (aus Alkohol durch Äther).

Pikrat¹⁰. Dunkelrote, glänzende Nadeln, *F.* 172—173° (aus Benzol).

Colorimetrische Bestimmung mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd: HERTER, FOSTER: J. biol. chem. 2, 267 (1907).

C ₉ H ₉ N	M. G. 131
C	82,4%
H	6,9%
N	10,7%

¹ HERTER, FOSTER: J. biol. chem. 1, 257 (1905). ² NENCKI: J. pr. (2) 20, 468 (1879).

³ E. FISCHER: A. 236, 138 (1886). ⁴ PAULY, GUNDERMANN: B. 41, 4008 (1908).

⁵ CIAMICIAN, MAGNANINI: B. 21, 1928 (1888). — Schwer löslich in Salzsäure mit gelblicher Farbe: ODDO: G. 43 I, 39 (1913).

⁶ V. Meyer, Jacobson II, 3, 232 (1920).

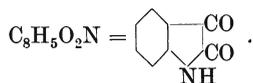
⁷ TAKAOKI, GASAKI: Bioch. 23, 402 (1910); 29, 395 (1910).

⁸ STEENSMAN: Z. physiol. 47, 25 (1906). — WEEHUIZEN: Ph. Week. 45, 1325 (1908). — Schimmel 1909 I, 142; 1909 II, 213. — FELLERS, CLOUGH: J. Bact. 10, 105 (1925).

⁹ WENZING: A. 239, 240 (1887).

¹⁰ NENCKI: J. pr. (2) 17, 88 (1878). — Gildemeister, Hoffmann I, 680 (1928).

553. Isatin.



Gelbrote bis dunkelmorgenrote, monokline¹ Prismen, *F.* 200—201° (aus Alkohol)². Verbindet sich mit Bisulfit.

Nachweis. *Indopheninreaktion* S. 390.

*Dimethon*³. Anhydrid (beim 4stündigen Kochen in Eisessig). Fast farblose Tafeln, *F.* 283—285° (unter Gelbrotfärbung) aus Alkohol.

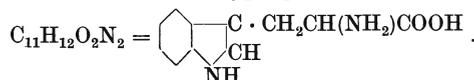
Mikrochemischer Nachweis⁴. Meist sehr gut ausgebildete Prismen. An den Enden oft ein Deckenflächenpaar, manchmal auch nur eine Fläche, die dann z. B. einen Winkel von 70° mit den Prismenkanten einschließt. Schiefe Auslöschung, kräftiger Pleochroismus (gelb-orange).

Löslich in Natronlauge (violett, dann gelb). Beim Eindunsten krystallisiert isatinsaures Natrium. Prächtige, rautenförmige und 6seitige Blätter (gekreuzte Nicols!).

Phenylhydrazin: feine Nadeln und Sterne. — Mit 5proz. Ammoniak und festem *Silbernitrat* rote Sterne, mit *Kupferoxydul* fast farblose Krystalle⁵.

C ₈ H ₅ O ₂ N M. G. 147	
C	65,3%
H	3,4%
N	9,5%

554. Tryptophan.



Seidenglänzende, rhombische oder 6seitige Blättchen (aus 50proz. Alkohol)⁶, *F.* 289° (bei raschem Erhitzen)⁷.

Nachweis. Setzt bei Siedetemperatur aus wässrigen *Jodsäurelösungen* Jod in Freiheit. Indol und Skatol zeigen die Reaktion nicht⁸.

Mit wenig *Chlor-* oder *Bromwasser* (auf 1 Mol Tryptophan 4 Atome Halogen)⁹ tritt violettrote Färbung ein, die auf Pyridinzusatz in Blau umschlägt. Der Farbstoff läßt sich mit Essigester oder Amylalkohol ausschütteln^{9, 10}.

Mit ganz verd. *Glyoxylsäurelösung* und konz. Schwefelsäure Violettfärbung¹¹. (Noch in Verdünnung 1 : 200000.)

Mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd*¹² oder *Vanillin*¹³ und konz. Salzsäure rotviolette Färbung, mit *p-Nitrobenzaldehyd* grün¹⁴.

Mit sehr wenig Nitrit enthaltender konz. Salzsäure und einer Spur Form-
aldehyd Violettfärbung¹⁵ (S. 47).

¹ BODEWIG: J. 1879, 477.

² BAEYER, OEKONOMIDES: B. 15, 2094 (1882).

³ VORLÄNDER: Z. anal. 77, 267 (1929).

⁴ EMICH: Mikrochemie 1926, 259.

⁵ MENKE: Rec. 42, 199 (1923).

⁶ ELLINGER, FLAMAND: B. 40, 3033 (1907).

⁷ ABDERHALDEN, BAUMANN: Z. physiol. 55, 415 (1908).

⁸ DANLA: C. r. soc. biol. 88, 278 (1923).

⁹ NEUBERG: Bioch. 2, 369 (1906); 6, 278 (1907); 24, 423 (1910).

¹⁰ STEGELMANN: Beitr. Physiol. 2, 5 (1922).

¹¹ HOPKINS, COLE: J. physiol. 27, 418 (1901); 29, 451 (1903). — NEUBERG: Bioch. 6, 278 (1907).

¹² ROHDE: Z. physiol. 44, 161 (1905). — Die Färbung geht von Rot über Rotviolett langsam in Blau über. HERZFELD: Bioch. 56, 260 (1913).

¹³ ROSENTHALER: Ap.Ztg. 22, 678 (1907).

¹⁴ HERZFELD: Bioch. 56, 260 (1913).

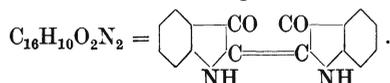
¹⁵ VOISENET, FÜRTH, LIEBEN: Bioch. 109, 124 (1920).

Siehe ferner: COLE: J. physiol. **30**, 311 (1903). — BARDACHZI: J. physiol. **48**, 147 (1906).

Colorimetrische Bestimmung auf Grund der Reaktion von ROHDE. HERZFELD: Bioch. **56**, 261 (1913).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$	M. G. 204
C	64,7%
H	5,9%
N	13,7%

555. Indigo.



Rhombische, stark dichroitische Krystalle (aus Chloroform¹, Nitrobenzol², Anilin³, Phenol⁴ oder durch Sublimation⁵). Die Lösung in Anilin ist blau, in Paraffin oder Petroleum fuchsinrot⁶. Gepulvert dunkelblau, nimmt beim Reiben Kupferglanz an. *F.* 390—392° (im geschlossenen Röhrchen)⁷.

Nachweis. Leitet man in die kalte Eisessiglösung Salzsäuregas, so wird durch Äther das *Chlorhydrat* in dunkelblauen Flittern, analog das *Monosulfat* in blauen Nadeln erhalten. Wasser zerlegt diese Salze⁸.

Bestimmung mit Permanganat⁹. Man wählt die Konzentration des Permanganats so, daß 1 ccm = 1 mg Indigo ist, indem man ca. 0,5 g im Liter auf 0,539 g MOHRsches Salz einstellt. 0,3—0,5 g der Probe, fein zerrieben, werden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure und 50 g Tartergranaten $\frac{1}{2}$ Stunde auf 70—80° erwärmt, auf 500 ccm verdünnt und davon 2mal je 25 ccm unter Zusatz von 300 ccm nacheinander zunächst unvollständig titriert. Dann wird nebeneinander austitriert, bis zum Verschwinden des letzten Blaus.

10 Mol verbrauchen 9 Atome Sauerstoff, 1 mg Permanganat 2,3 mg Indigo.

Mit *Rongalit B.A.G.*¹⁰. Man verwendet einen 300-ccm-Erlenmeyerkolben, dessen Stopfen 2 Bohrungen am äußeren Rande für je eine Wasserstoffzu- und -abströmröhre, eine dritte für das bis fast zum Boden reichende Thermometer hat, diese und die vierte, für den Bürettenansatz bestimmte, in der Mitte.

Man sulfuriert von reinem Indigo von 20proz. 5 g, von 50proz. 2 g nach Verreiben mit 15 ccm Schwefelsäure 1,84 und weiterem Zusatz von 15 ccm Säure durch 2—4stündiges Erhitzen auf 55—60°. Nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser auf 1 l auf. Titerlösung: 1 g Rongalit C in 1 l Wasser. Man stellt mit 50 ccm Vergleichsindigolösung unter Zugabe von 33—36proz. Natriumbisulfid (50 ccm) im raschen Wasserstoffstrom. Kontrolltitrationen erforderlich.

Mit *Titantrichlorid*¹¹. 1 g der trocknen Probe wird mit 15 ccm Schwefelsäure bei 60—65° sulfoniert, nach 1 Stunde abgekühlt, in 400 ccm Wasser gegossen und auf 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm der Lösung werden mit 20 g Natriumtartrat 3—5 Minuten gekocht und heiß im Kohlendioxidstrom mit $\frac{n}{20}$ -Titan-

¹ STOCKVIS: J. **1868**, 789.

³ AGUIAR, BAEYER: A. **157**, 366 (1871).

⁵ SOMMARUGA: A. **195**, 305 (1878). — KLEY: Rec. **19**, 12 (1900).

⁶ WARTHA: B. **4**, 334 (1871).

⁸ BINZ, KUFFERATH: A. **325**, 196 (1902). — ELLINGER: Z. physiol. **41**, 31 (1904). —

DRP. 121450 (1901); 272223 (1914); 275290 (1914).

⁹ HEINISCH: Färber-Ztg. **29**, 183 (1918).

¹⁰ JONES, SPAANS: Ind. eng. ch. **8**, 1001 (1918).

¹¹ ENGLISH, CALCOTT: Ind. eng. ch. **17**, 300 (1925).

² JACOBSON: J. **1872**, 682.

⁴ MÉHU: J. **1872**, 682.

⁷ MICHAEL: B. **28**, 1632 (1895).

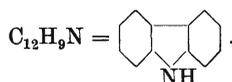
trichlorid bis zum letzten deutlichen Farbumschlag (grün—gelb) titriert. Die Reduktion führt zu Oxindol. Indirubin verhält sich ebenso.

Siehe hierzu TREADWELL: Melliand 5, 732 (1922).

Mikrochemischer Nachweis¹. Durch Sublimieren rhombische, rechteckige Täfelchen, kurze Stäbchen und X-Formen. Die dünneren Individuen lassen etwas blaues Licht durch und sind deutlich pleochroitisch.

$C_{16}H_{10}O_2N_2$	M. G. 262
C	73,3%
H	3,8%
N	10,7%

556. Carbazol.



Anthracenähnliche Blättchen und Tafeln (aus Alkohol oder besser Xylol, oder durch Sublimation), *F.* 238°, *Kp.* 354—355° (korr.)². Leicht sublimierbar. Gibt eine *Kaliumverbindung*.

Nachweis. Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Spuren Salpetersäure blaugrün. Die Lösung in Vitriolöl ist intensiv blau³.

Mit *Isatin*³ und konz. Schwefelsäure intensiv blaue Färbung, mit Wasser indigoblaue Fällung, die schnell heller wird.

Mit schwefelsäurehaltiger Essigsäure und *Benzochinon*³ intensiv carminrote Lösung, mit Wasser rot- bis rotviolette Fällung, in Äther, Chloroform und Alkohol löslich.

Mit *Glykose* und konz. Schwefelsäure violettrot⁴.

*Fichtenspanreaktion*³ wie bei Pyrrol S. 391.

Mit *Chloranil* in ätherischer Lösung rot, mit *Antimonpentachlorid* in Tetrachlorkohlenstoff grüner Niederschlag⁵.

Mit *Formaldehyd* und konz. Schwefelsäure blaue Färbung oder grünblauer Niederschlag. Behält beim Eingießen in Wasser die Farbe⁶.

Mit 10proz. alkoholischem *Salicylaldehyd*⁷ und konz. Schwefelsäure tiefblau. *Pikrat*^{2, 8}. Große, rote Säulen, *F.* 186° (aus Xylol).

*Acetylderivat*². Feine Nadeln (aus Wasser), längliche, platte Säulen (aus verd. Alkohol), *F.* 69°. Färbt Salpeterschwefelsäure nicht grün. Anwendung zur Trennung von Anthracen: DRP. 393693 (1924).

Titrimetrische Bestimmung⁹. (Bei Abwesenheit bromierbarer Substanzen, wie Anthracen.) In Eisessig mit Bromid-Bromat. 1 Carbazol = 2 Br₂.

Bestimmung nach SCHWENK, WANKA¹⁰. Bei einem Carbazolgehalt der Probe

bis zu 5% Carbazol beträgt die Einwage	10 g,
bei 5—10% „ „ „ „	5 g,
„ 10—20% „ „ „ „	1—2 g,
über 20% „ „ „ „	1 g.

¹ BEHRENS: Ch. Ztg. **26**, 1155 (1902). — EMICH: Mikrochemie 1926, 259.

² GRAEBE, GLASER: A. **163**, 346 (1872).

³ HOOKER: B. **21**, 3299 (1888).

⁴ FEIG: J. pharm. chim. (6) **28**, 385 (1908). — DISCHE: Bioch. **189**, 77 (1927).

⁵ HILPERT, WOLF: B. **46**, 2215 (1913).

⁶ GABUTTI: Ap.Ztg. **22**, 435 (1907). — DITZ: Ch. Ztg. **31**, 486 (1907).

⁷ CARRARA: Jahresb. Pharm. **1895**, 352.

⁸ ZEIDLER: A. **191**, 297 (1878).

⁹ VAUBEL: Z. ang. **14**, 784 (1901).

¹⁰ SCHWENK, WANKA: Z. anal. **74**, 168 (1928).

Im allgemeinen wird man trachten, etwa 0,5 g Carbazol zur Einwage zu bringen.

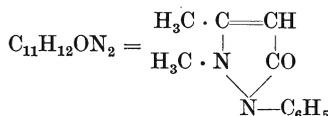
Man erhitzt am Rückflußkühler in einem 2-l-Rundkolben mit 450 ccm reinem Eisessig zum Sieden und läßt, so rasch es die Reaktion zuläßt, 50 ccm einer Lösung von 15 T. Chromtrioxyd in je 10 T. Wasser und Eisessig eintropfen. Für die erste Zeit der Operation hebt man den Kolben aus dem Ölbad. Nach Beendigung des Eintragens der Chromsäurelösung kocht man noch 1 Stunde, destilliert dann innerhalb $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde 400 ccm Eisessig ab, verdünnt den Kolbenrückstand mit 1 l Wasser, gibt 15 g Zinkgranalien und 300 ccm 30proz. Natronlauge zu. Der weitere Vorgang ist wie bei der Ammoniakbestimmung nach KJELDAHL. Man kann als Indicator 10 Tropfen 0,2proz. Methylrot anwenden. Man titriert dann mit $\frac{n}{10}$ -Lauge auf grüngelb.

$$\% \text{ Carbazol} = \frac{\text{ccm } \frac{n}{10}\text{-Säure} \times 1,671}{\text{g Einwage}}$$

Erhält man einen 1,5% nicht übersteigenden Wert, so gilt obige Gleichung. Für höhere Carbazolgehalte ist noch mit 1,084 zu multiplizieren.

C ₁₂ H ₉ N	M. G. 167
C	86,2%
H	5,4%
N	8,4%

557. Antipyrin.



Große, trikline, gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle^{1, 2}, $F. 113^{\circ 2}$ (aus Wasser), $Kp._{174} 309^{\circ}$. Schmeckt schwach bitter².

Nachweis. Löst man in *p*-Dimethylaminobenzaldehyd³ durch Erwärmen und setzt 1 Tropfen Wasser zu, so geht die dunkelgelbe Farbe in schönes Rot über.

Mit 5 ccm 1proz. Lösung gibt 1 ccm *Eisenchloridlösung*⁴ (= 1 mg Fe⁺⁺⁺) sehr starke, rotgelbe Färbung.

Mit *salpetriger Säure* noch bei 1:2000 Grünfärbung (Isonitrosoantipyrin). Auf Zusatz von Bleidioxyd purpurrot⁵.

*Ferrocyanwasserstoffsäures Salz*². Kurze Prismen (aus Wasser).

*Pikrat*². Lange, gelbe Nadeln, $F. 188^{\circ}$ (unscharf) aus Wasser⁶.

Bestimmung nach BOUGAULT^{7, 8}. Zu 10 ccm 1proz. Lösung gibt man 1 g Natriumbicarbonat und überschüssige $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, läßt eine Stunde stehen, fügt 1 ccm Eisessig zu und titriert zurück. Zur Erkennung der Endreaktion (Gelbfärbung) macht man einen Parallelversuch mit reinem Wasser.

¹ KNORR: B. **17**, 549, 2037 (1884).

² KNORR: A. **238**, 203 (1887). — PAWLOW: Z. phys. **65**, 29 (1909).

³ STEENSMAN: Pharm. Ztg. **52**, 851 (1907). — MAYRHOFER: Z. allg. öst. Ap. Ver. **56**, 39 (1918). — ESCAICH: J. pharm. chim. (7) **22**, 138 (1920). — EKKERT: Ph. Z.-H. **71**, 180 (1930).

⁴ VAN URK: Ph. Week. **63**, 1078 (1926).

⁵ FLÜCKIGER: Z. Kr. **10**, 266 (1885). — ESCAICH: J. pharm. chim. (7) **22**, 138 (1920). — VAN ECK: Ph. Week. **62**, 365 (1925).

⁶ Anwendung zur Bestimmung in Pyramidon: ERIKSON: Svensk farm. Tidskr. **34**, 1 (1930).

⁷ BOUGAULT: J. pharm. chim. (7) **15**, 337 (1917).

⁸ BORLOZ: Hel. **10**, 543 (1927). Diese Methoden beruhen auf der Bildung des bei 160 bis 161° schmelzenden Monojodantipyrins.

Nach KOLTHOFF^{1, 2}. Zu 10 ccm 1proz. Lösung setzt man 1,5—2 g Natriumacetat und 20 ccm n_{10} -Jodlösung. Man läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, gibt 20—25 ccm Alkohol zu (oder 10 ccm Chloroform) und schüttelt bis zur klaren Lösung. Dann titriert man mit n_{10} -Thiosulfat zurück. 1 ccm Jodlösung = 9,4 mg Antipyrin.

Nach ENNARY, PALKIN^{1, 3}. 0,25 g Antipyrin in 20 ccm Wasser gelöst, werden mit 5 ccm Chloroform und 0,5 g Natriumbicarbonat versetzt, mit n_{10} -Jodlösung titriert, bis nach 5 Minuten Schütteln die Farbe nicht mehr verschwindet. Mit Thiosulfat entfärben, 3mal mit je 25 ccm Chloroform ausschütteln (jedesmal mit 5 ccm Wasser waschen), filtrieren, Rückstand vom Abdestillieren des Chloroforms bei 110° trocknen. Gewicht $\times 0,5902$ = Antipyrin. Resultate 1% zu niedrig.

Mit *Pikrinsäure*^{4, 5}. Zu 5 ccm 5proz. Lösung gibt man 50 ccm n_{20} -Pikrinsäure (11,4 g im Liter). In 25 ccm des Filtrats vom Antipyrinpikrat titriert man die überschüssige Pikrinsäure mit Natronlauge und Phenolphthalein. 1 Antipyrin = 1 Pikrinsäure. Resultate 1% zu hoch.

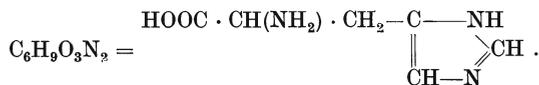
Bestimmung neben *Pyramidon*: PÉGURIER: A. ch. anal. **10**, 392 (1905). — BORLOZ: Hel. **10**, 548 (1927). Nachweis von Spuren in *Pyramidon*: PATEIN: Bull. (3) **33**, 845 (1905).

Mikrochemischer Nachweis. β -*Anthrachinonsulfosäure* Sterne aus Nadeln⁶. *Isonitrosoantipyrin* blaugrüne Krystallbüschel⁷.

Platinchlorid gelbe, stark verzweigte, oft federartige Krystalle⁸.

$C_{11}H_{12}ON_2$	M. G. 188
C	70,2%
H	6,4%
N	14,9%

558. Histidin.



Große, blätterige Krystalle, $F. 285^\circ$ (korr.; u. Zers.) aus Wasser⁹.

Nachweis. Mit *p-Diazobenzolsulfosäure* läßt sich Histidin in sodaalkalischer Lösung kuppeln. Bis 1 : 20000 dunkelkirschrote, bis 1 : 100000 noch blaßrote Färbung¹⁰.

Anwendung zu einer colorimetrischen Bestimmung: WEISS, SSOBOLOW: Bioch. **58**, 119 (1913). — Siehe auch LAUTENSCHLÄGER: Z. physiol. **102**, 228 (1918).

Histidin zeigt die *Ninhydrinreaktion*¹¹ (Empfindlichkeit 1 : 79000) und die *Biuretreaktion*¹².

¹ BORLOZ: Hel. **10**, 543 (1927). Diese Methoden beruhen auf der Bildung des bei 160 bis 161° schmelzenden Monojodantipyrins.

² KOLTHOFF: Ph. Week. **60**, 194 (1923) — Maßanalyse II, 435 (1928). Zur Bestimmung des Antipyrins in Salipyrin und Migränin, sowie neben Acetanilid, Phenacetin und Aspirin geeignet.

³ ENNARY, PALKIN: Ind. eng. ch. **6**, 751 (1914); **7**, 519 (1915).

⁴ Anwendung zur Bestimmung in *Pyramidon*: ERIKSON: Svensk farm. Tidskr. **34**, 1 (1930).

⁵ LEMAIRE: A. ch. anal. **9**, 433 (1904).

⁶ ROSENTHALER: Mik. **3**, 80 (1925).

⁷ TUNMANN: Ap.Ztg. **32**, 447 (1912). — MAYRHOFER: Z. allg. öst. Ap. Ver. **56**, 39 (1918).

⁸ PUTT: Ind. eng. ch. **4**, 508 (1912).

⁹ ABDERHALDEN, WEIL: Z. physiol. **77**, 438 (1912).

¹⁰ PAULY: Z. physiol. **42**, 517 (1904). — INOUE: Z. physiol. **83**, 79 (1913).

¹¹ ABDERHALDEN, SCHMIDT: Z. physiol. **85**, 143 (1913).

¹² HERZOG: Z. physiol. **37**, 248 (1902).

*Reaktion von KNOOP*¹. Man versetzt mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung und erhitzt. Nach vorübergehender Entfärbung dunkelweinrot, schließlich Abscheidung von schwarzen, amorphen Flocken. Das günstigste Verhältnis von Histidin zu Brom ist 1 : 3. Es empfiehlt sich, vor dem Erhitzen fremde Farbstoffe durch Ausschütteln mit Chloroform oder Amylalkohol (Tryptophan) zu entfernen.

*Silbersalz*² $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Man gibt zur sauren Lösung überschüssiges Silbernitrat oder -sulfat und setzt vorsichtig Barytwasser zu bis zum Eintritt der Phenolphthaleinrötung ($p_{\text{H}} = 7,0$)³. Siehe auch unter Arginin S. 194.

Fällung mit *Flaviansäure*⁴. Man fällt mit überschüssiger Dinitronaphthol-sulfosäure. Die Histidinverbindung ($F. 213^\circ$ u. Zers.) löst sich in Wasser zu 0,14%, in $n/_{200}$ -Schwefelsäure zu 0,086%, in $n/_{50}$ -Flaviansäure zu 0,128%, in 96proz. Alkohol zu 0,0095%.

Fällung mit *Rufiansäure*⁵: *M.* 539. Kleine rote Nadelchen, $F. 305^\circ$ (u. Zers.).

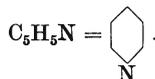
Bestimmung als Silbersalz⁶. Man fällt aus schwach salpetersaurer Lösung mit überschüssiger $n/_{10}$ -Silbernitratlösung und titriert das überschüssige Silber mit Rhodan zurück. Der Niederschlag kann zur Kontrolle gewogen werden.

Titanmethode: LAUTENSCHLÄGER: *Z. physiol.* **102**, 233 (1918).

Trennung von Arginin und Lysin⁷. Kohlensaures Histidin wird bei Abwesenheit von neutralen Alkalisalzen selbst in sehr verdünnten Lösungen durch Quecksilberchlorid gefällt, kohlensaures Arginin und Lysin werden hingegen aus hinreichend verdünnten Lösungen nicht niedergeschlagen. Versetzt man eine verdünnte Lösung des freien Arginins mit Quecksilberchlorid, so erhält man einen Niederschlag, der sich beim Durchleiten von Kohlendioxyd allmählich auflöst; der in einer Histidinlösung erzeugte Niederschlag löst sich hingegen nicht.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$	M. G. 155
C	46,5%
H	5,8%
N	27,1%

559. Pyridin.



Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, scharfem Geschmack und Geruch⁸. Erstarrt bei $-38,2^\circ$ zu schönen Nadeln⁹, $Kp._{760} 115,1^\circ$ ¹⁰. Scheint ein Hydrat zu bilden¹¹; eine Mischung von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 3 \text{H}_2\text{O}$ siedet konstant bei $92-93^\circ$ ¹².

¹ KNOOP: *Beitr. Phys. Phth.* **11**, 356 (1908). — HUNTER: *Bioch. J.* **16**, 637 (1922).

² HEDIN: *Z. physiol.* **22**, 191 (1896).

³ KOSSEL, EDELBACHER: *Z. physiol.* **110**, 241 (1920). — HANKE: *J. biol. chem.* **66**, 475 (1926). — VICKERY, LEAVENWORTH: *J. biol. chem.* **76**, 707 (1928); **83**, 523 (1929).

⁴ KOSSEL, GROSS: *Z. physiol.* **135**, 168 (1924). — KOSSEL, STAUDT: *Z. physiol.* **156**, 270 (1926). — VICKERY, LEAVENWORTH: *J. biol. chem.* **76**, 707 (1928); **83**, 523 (1929).

⁵ ZIMMERMANN: *Z. physiol.* **188**, 184 (1930).

⁶ LAUTENSCHLÄGER: *Z. physiol.* **102**, 230 (1918).

⁷ KOSSEL: *Z. physiol.* **25**, 176 (1898). — Weiteres über Fällung mit Quecksilbersalzen: HANKE: *J. biol. chem.* **66**, 475 (1926). — VICKERY, LEAVENWORTH: *J. biol. chem.* **78**, 627 (1928).

⁸ ANDERSON: *A.* **80**, 55 (1851).

⁹ SCHMIDLIN: *C. r.* **138**, 1710 (1904). — ZAWIDZKI: *Ch. Ztg.* **30**, 299 (1906).

¹⁰ HARTLEY, THOMAS, APPLEBEY: *Soc.* **93**, 539 (1908).

¹¹ KORNFELD: *M.* **36**, 865 (1915). ¹² GOLDSCHMIDT, CONSTAM: *B.* **16**, 2977 (1883).

Nachweis. Man versetzt die Lösung mit etwas Wasser und einer Spur *Cyanbromidlösung*¹ und dann mit einigen Tropfen Anilin: Rotfärbung unter Krystallabscheidung (Anilidophenyldihydropyridiniumbromid). Noch bei 1 : 350000 Gelbfärbung. Nach 1 Stunde orange, nach 2—2½ Tagen rötliche Tropfen.

Mit α -Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Lauge rotviolette Färbung. Noch 1/10 % nachweisbar².

Man versetzt eine verdünnte *Kupfersulfatlösung* mit einigen Tropfen *Rhodanatlösung* und fügt die Mischung zu der Probe. Flockiger, grüner Niederschlag von $(\text{CuPy})_2(\text{SCN})_2$. 10 ccm einer 5 mg Pyridin enthaltenden Lösung geben noch sofort, 1 mg nach 10 Minuten einen sichtbaren Niederschlag³.

*Chloraurat*⁴. Kleine Prismen (als Wasser, in dem es auch in der Hitze schwer löslich ist), *F.* 304°⁵. Löslich in 60 T. siedendem Alkohol⁶. Beim Umkrystallisieren etwas Salzsäure zusetzen.

*Chloroplatinat*⁷. Orangegelbe Spieße und Prismen mit schiefer Endfläche, Rauten und Pseudopyramiden, *F.* 240—242°. Durch Kochen mit Wasser entsteht das fast unlösliche Platinosalz. Gelbes Pulver⁸.

Quecksilbersalz $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2 \text{HgCl}_2$. Feine Nadeln und schiefwinklige Prismen, *F.* 177—178°⁴ (aus Wasser).

*Zinksalz*⁹ $2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{ZnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Dicke Säulen (aus Alkohol), fast unlöslich in Wasser. Dient zur Reinigung des Pyridins.

*Cadmiumsals*⁹ $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser), fast unlöslich in Alkohol.

*Phenacylpyridoniumchlorid*¹⁰. *F.* 113°.

Quaternäres Salz mit *p-Toluolsulfosäuremethylester*¹⁰, *F.* 138—139° (aus Alkohol durch Essigester).

Bestimmung durch *Titration* mit Salpetersäure und Kongorot¹¹ oder mit Methylorange¹² und Schwefelsäure. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Säure = 0,00799 Pyridin.

Nach SPACU, VOICU¹³. Bei Gegenwart eines kleinen Überschusses von Kupfersulfat fügt man zur wässrigen Pyridinlösung ein gemessenes Volumen Rhodankalium, filtriert und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat und Eisenammoniumalaun in salpetersaurer Lösung zurück.



Fällung mit *Silicowolframsäure*: MACH, SINDLINGER: *Z. ang.* **37**, 89 (1924).

Bestimmung in *Ammoniakwasser*^{11, 12, 14}. Man treibt die verdampfte Flüssigkeit durch Natriumhypobromitlösung (100 g Natriumhydroxyd, 25 g Brom, 1 l Wasser). Ammoniak wird zerstört, das Pyridin in $\frac{n}{10}$ -Säure aufgefangen.

MILBAUER, STANĚK¹⁵ neutralisieren, sättigen mit Kochsalz, versetzen mit überschüssiger, gesättigter Natriumbicarbonatlösung und schütteln das Pyridin mit Äther aus.

¹ GORIS, LARSONNEAU: *Bull. sc. pharm.* **28**, 497 (1921). — Anwendung zu einer colorimetrischen Bestimmung: KULIKOW, KRESTOWSDWIGENSKAJA: *Z. anal.* **79**, 457 (1930).

² VONGERICHTEN: *B.* **32**, 2571 (1899).

³ SPACU: *Z. anal.* **64**, 332 (1924). — KULIKOW: *Z. anal.* **79**, 453 (1930).

⁴ LADENBURG: *A.* **247**, 5 (1888). ⁵ FRANÇOIS: *C. r.* **136**, 1557 (1903).

⁶ FENNER, TAFEL: *B.* **32**, 3227 (1899).

⁷ Anwendung zu einer quantitativen Bestimmung: DELÉPINE, SORNET: *Bull.* (4) **9**, 706 (1911). Bestimmung als *Chloraurat*: FRANÇOIS: *C. r.* **137**, 324 (1903).

⁸ ANDERSON: *A.* **96**, 200 (1855). ⁹ LACHOWICZ: BENDROWSKI: *M.* **9**, 516 (1888).

¹⁰ MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ: *Am. soc.* **51**, 3639 (1929).

¹¹ PRIDEAUX, FARADAY: *Soc.* **15**, 137 (1919).

¹² ASTRUC: *C. r.* **129**, 1021 (1899). — HOUGHTON: *Ind. eng. ch.* **1**, 698 (1909).

¹³ SPACU, VOICU: *Bul. Soc. Șt. Cluj* **2**, 89 (1924).

¹⁴ FINCKE: *Z. Nahr.* **21**, 655 (1911). — BAEYER: *J. Gas.* **55**, 513 (1912). — BAESSLER: *J. Gas.* **55**, 905 (1912).

¹⁵ MILBAUER, STANĚK: *Z. anal.* **43**, 215 (1904).

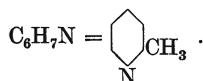
Bestimmung mit *Cadmiumchlorid*¹. Man fällt in einer Lösung von mindestens 90proz. Alkohol mit überschüssiger, alkoholischer Cadmiumchloridlösung, filtriert und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat zurück. In 10 ccm einer 12 mg Pyridin enthaltenden Lösung entsteht nach 5—6 Stunden noch ein Niederschlag der Verbindung $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ².

Mikrochemischer Nachweis³. *Jodplatinat* schwarze, kupferglänzende Stäbchen und Spieße, auch Sterne; X- und H-Formen, Gitter. *Quecksilberdoppelsalz* Nadeln und schiefwinklige Prismen. Auslöschungswinkel 10° , Subtraktionsfarben in der Längsrichtung. *Jodjodkalium* Tröpfchen, dann Nadeln. Meist H-Formen, pleochroitisch (gelbbraun-dunkelbraun). *Jodaurat* Prismen, pleochroitisch (bläßgelb-rotbraun). *Perchlorsäure*⁴ (in Glycerin) derbe, kubische oder rhombische Krystalle und Stäbchen, stark doppelbrechend, Auslöschung gerade.

Mikrochemischer Nachweis von Ammoniak in Pyridin mit Pikrinsäure und ammoniakalischer Kupfersulfatlösung: KONENMANN: Z. anal. **90**, 114 (1932).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	M. G. 79
C	76,0%
H	6,3%
N	17,7%

560. α -Picolin.



Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit, *Kp.*₇₆₀ 129° ^{5, 6}.

Nachweis. Durch *Überführen* in *Picolinsäure* mit Permanganat⁷ (S. 404).

*Pikrat*⁵. Nadeln, *F.* 169 — 171° (aus Wasser).

*Golddoppelsalz*⁸. Kleine Prismen, *F.* 186 — 187° (korr.) aus Wasser.

*Platindoppelsalz*⁹. Große, glänzende, gelbe, monokline Prismen oder Platten, *F.* 221 — 222° (korr.) aus starker Salzsäure.

Quecksilberdoppelsalz^{5, 10}. Große, glänzende Prismen und Blätter (aus Wasser und etwas Salzsäure), *F.* 154° .

Quaternäres Salz mit *p-Toluolsulfosäuremethylester*¹¹. *F.* 149 — 150° (aus Alkohol mit Essigester).

*Stilbazol*¹². Nadeln, *F.* $90,5$ — 91° (aus verd. Alkohol). Chlorhydrat *F.* 177° (aus verd. Alkohol). Goldsalz feine, hellgelbe, seidenglänzende Nadeln und Blättchen, *F.* 183° (aus verd. Alkohol). Platinsalz hellgelbe Nadelchen, zum Teil federbartartig verwachsen, *F.* 201° .

¹ MALATESTA, GERMAIN: Boll. ch. farm. **53**, 225 (1914).

² SPACU: Z. anal. **64**, 332 (1924). — KULIKOW: Z. anal. **79**, 453 (1930).

³ EMICH: Mikrochemie 1926, 260.

⁴ CORDIER: M. **43**, 525 (1922).

⁵ LANGE, LADENBURG: A. **247**, 7 (1889). — COLLIE, MYERS: Soc. **61**, 727 (1892).

⁶ GARNETT, SMYTHE: Soc. **81**, 452 (1902). — CONSTAM, WHITE: Am. **29**, 3 (1903).

⁷ WEIDEL: B. **12**, 1992 (1879). — CAMPS: Arch. **240**, 345 (1902).

⁸ LANGE, LADENBURG: A. **247**, 7 (1889). — FEIST: Arch. **240**, 245 (1902). — COLLIE, MYERS: Soc. **61**, 728 (1892).

⁹ HAUSHOFER, STÖHR: J. pr. (2) **42**, 422 (1890). — COLLIE, MYERS: Soc. **61**, 728 (1892).

¹⁰ CONSTAM, WHITE: Am. **29**, 3 (1903).

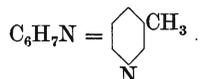
¹¹ MARVEL, SCOTT: AMSTUTZ, Am. soc. **51**, 3640 (1929).

¹² BAURATH: B. **20**, 2719 (1887); **21**, 818 (1888). — FEIST: J. pr. (2) **240**, 246 (1902).

Trennung von Pyridin^{1, 2}. Aus salzsaurer Lösung krystallisiert zuerst das Quecksilbersalz des Picolins. Wenn die feinen Nadeln des Pyridinsalzes anzuschließen beginnen, saugt man ab.

Bestimmung durch Titration wie bei Pyridin.

561. β -Picolin.



Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit, *Kp.* 143,4°².

Nachweis. Durch *Überführen* in *Nicotinsäure* mit Permanganat³ (S. 405).

Pikrat^{1, 4}. Glänzende Nadeln oder Blätter, *F.* 149° (aus Alkohol).

Golddoppelsalz^{1, 2, 4}. Nadeln, *F.* 182—184° (aus Wasser).

*Zinksalz*⁵. Lange, glänzende Nadeln, *F.* 158° (nach vorhergehendem Sintern) aus Alkohol.

*Silbersalz*⁵. 3 (C₆H₇N) · AgNO₃. Derbe, glänzende, stängelige Prismen oder gestreifte Nadeln.

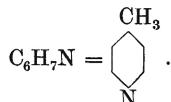
*Quecksilberdoppelsalz*⁵. Lange, spröde Nadeln oder große, gestreifte Bänder, *F.* 146° (aus salzsäurehaltigem Wasser).

Platindoppelsalz^{2, 4, 5}. Große, asymmetrische, glänzende Krystalle mit 1 H₂O, das über Schwefelsäure entweicht, *F.* 201—202° (wasserfrei). Geht beim andauernden Kochen in das Platinosalz über, lichtgelber Niederschlag, *F.* 259° (u. Zers.), fast unlöslich in Wasser.

*Golddoppelsalz*¹. Nadeln, *F.* 182—184° (aus salzsäurehaltigem Alkohol).

Bestimmung durch Titration wie bei Pyridin.

562. γ -Picolin.



Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit, *Kp.* 145,1°⁶.

Nachweis. Durch *Überführen* in *Isonicotinsäure* mit Permanganat⁷ (S. 406).

Pikrat^{1, 8}. Seidenglänzende Nadelbüschel, *F.* 167° (aus Wasser).

Golddoppelsalz^{1, 8}. Stark glänzende Prismen, *F.* 205° (aus Wasser).

Quecksilberdoppelsalz^{4, 8}. Weiße, derbe Nadeln, *F.* 128—129° (aus verd. Salzsäure).

Platindoppelsalz. Orangegelbe, 4seitige Blättchen oder Tafeln, *F.* 237—239° (u. Zers.)^{1, 7}.

Bestimmung durch Titration wie bei Pyridin⁷.

C ₆ H ₇ N	M. G. 93
C	77,4%
H	7,5%
N	15,0%

¹ LANGE, LADENBURG: A. **247**, 7 (1889). — COLLIE, MYERS: Soc. **61**, 727 (1892).

² CONSTAM, WHITE: Am. **29**, 3 (1903).

³ PINNER: B. **33**, 1227 (1900).

⁴ MORGAN, BURSTALL: Soc. **1932**, 20.

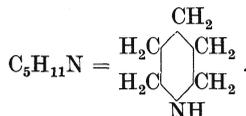
⁵ STÖHR: J. pf. (2) **45**, 30 (1892).

⁶ FLASCHNER: Soc. **95**, 670 (1909).

⁷ SKRAUP: M. **17**, 369 (1896).

⁸ GABRIEL, COLMAN: B. **35**, 2850 (1902). — OPARINA: B. **64**, 562 (1931).

563. Piperidin.



Flüssigkeit von pfefferartigem und zugleich ammoniakalischem Geruch. Schmeckt stark kaustisch. *F.* -13° ¹, *Kp.*₇₅₇ $106,2^\circ$ ². Mit Wasser mischbar bei allen Temperaturen³.

Nachweis. *Pikrat*⁴. Gelbe Nadeln, *F.* $151-152^\circ$. Leicht löslich in heißem Wasser.

*Chloroplatinat*⁵. Hellgelbe, wasserfreie Prismen, *F.* $201,5^\circ$ (korr.) aus Wasser. Mit Krystallalkohol (aus Alkohol). Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert⁶.

Benzylsulfonamid. *F.* $131,5^\circ$ ⁷ (aus verd. Alkohol).

*p-Brombenzolsulfopiperidid*⁸. *F.* 91° (aus 92proz. Alkohol).

*N-p-Nitrophenyl-N'-dipiperidylharnstoff*⁹. Fast farblose Blättchen, *F.* 164° (aus Benzol).

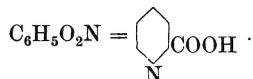
Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

Mikrochemischer Nachweis¹⁰. *Pikrolonat*. Kleine, 6seitige Platten und kurze Prismen, blaßcitronengelb, *F.* 235° . Dichroismus hellcitronengelb-grünlich. Auslöschung gerade.

*Dinitro- α -Naphthol*¹¹. Goldgelbe, kurze, plattenförmige Prismen. Auslöschung gerade. *F.* 180° .

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	M. G. 85
C	70,6%
H	12,9%
N	16,4%

564. Picolinsäure.



Derbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln¹² (aus verd. Alkohol), feine, prismatische Nadeln¹³ (aus Benzol oder Wasser), *F.* 137° ¹⁰. Sublimiert in glänzenden Nadeln¹³ schon bei 100° . Geruchlos, hat faden, sauren, hinterher etwas bitteren Geschmack¹³.

Nachweis. Mit *Eisenvitriol*¹⁴ oder besser *MOHR'schem Salz*¹⁵ in wässriger Lösung rotgelbe Färbung.

Kupfersalz^{12, 13, 16}. Prächtige, blauviolette, metallisch glänzende Nadeln (aus heißem Wasser).

¹ ALTSCHUL, SCHNEIDER: Z. Phys. **16**, 24 (1895). — MASCARELLI, COSTANTINO: Atti Linc. (5) **18 II**, 111 (1909).

² VORLÄNDER, WALLIS: A. **345**, 285 (1906). ³ FLASCHNER: Z. Phys. **62**, 493 (1908).

⁴ GABRIEL: B. **25**, 421 (1892). — ROSENHEIM, SCHIDROWITZ: Soc. **73**, 143 (1898). — VANZETTI, GAZZABIN: G. **46 I**, 148 (1916).

⁵ WALLACH, LEHMANN: A. **237**, 240 (1886). — VORLÄNDER: A. **345**, 286 (1906).

⁶ OECHSNER DE CONINCK: Bull. (2) **43**, 179 (1885).

⁷ MARVEL, GILLESPIE: Am. soc. **48**, 2943 (1926).

⁸ MARVEL, SMITH: Am. soc. **45**, 2696 (1924). ⁹ VAN HOOGSTRATEN: Rec. **51**, 428 (1932).

¹⁰ STEINER, LÖFFLER: Jahrb. wiss. Bot. Z. **71**, 474 (1929).

¹¹ KLEIN, STEINER: Öst. Bot. Z. **80**, 223 (1931).

¹² CAMPS: Arch. **240**, 346 (1902).

¹³ WEIDEL: B. **12**, 1994 (1879).

¹⁴ SKRAUP: M. **7**, 212 (1886).

¹⁵ WOLFF: A. **322**, 372 (1902).

¹⁶ HANS MEYER: M. **23**, 438 (1902).

*Golddoppelsalz*¹. Strohgelbe Blättchen, *F.* 200°. Zersetzt sich bei 204°.

Chlorhydrat. Rhombische² Krystalle. Sehr starke, negative Doppelbrechung, *F.* 214—216°³ (aus Salzsäure).

*Amid*⁴. Monokline¹, glänzende Säulen oder Täfelchen. Sublimierbar. *F.* 107° (aus Äther oder Alkohol).

*Anilid*⁵. *F.* 76° (aus Wasser oder Alkohol).

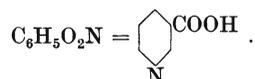
*Phenylester*⁶. *F.* 82° (aus verd. Methylalkohol oder Ligroin).

*Hydrazid*⁷. Lange Nadeln, *F.* 100° (aus Benzol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

Mikrochemischer Nachweis⁸. *Kupfersalz* lange, rhomboidale Täfelchen mit einem spitzen Winkel von 43°. Schöner Pleochroismus (grau oder farblos-hellblau).

565. Nicotinsäure.



Kugelige Krystallaggregate (aus verd. wässriger Lösung), matte Nadeln (aus konz. Lösung)⁹, *F.* 232°¹⁰. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Nachweis. *Kupfersalz*⁹. Blaugrüner, kaum krystalliner Niederschlag. Auch in kochendem Wasser unlöslich.

*Golddoppelsalz*¹¹. *F.* 207°.

Chlorhydrat. Nadeln, *F.* 240°³.

*Amid*¹². Glänzende, verfilzte Nadeln, *F.* 122° (aus Alkohol oder Benzol). Golddoppelsalz *F.* 205°.

*Anilid*¹³ mit 2 H₂O (aus Wasser), *F.* 85°. Wasserfrei aus Ligroin-Chloroform oder Benzol-Ligroin, *F.* 132°.

*Phenylester*⁶. *F.* 72° (aus Petroläther oder verd. Alkohol).

Hydrazid^{7, 14}. Nadeln, *F.* 158—159° (aus verd. Alkohol oder Benzol). Chlorhydrat verfilzte Nadelchen, *F.* 227° (aus alkoholischer Salzsäure durch Äther).

*Phenylhydrazid*¹⁵. Gelbe Tafeln, *F.* 185° (aus Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

Mikrochemischer Nachweis⁸. *Chloraurat* Blättchen, Kugeln und Stachelklumpen.

¹ HANS MEYER: M. **23**, 438 (1902).

² LANG: Ak. Wien 111 (IIa), 1161 (1905).

³ HANS MEYER: B. **38**, 2489 (1905).

⁴ HANS MEYER: M. **15**, 165 (1894). — ENGLER: B. **27**, 1785 (1894).

⁵ ENGLER: B. **27**, 1785 (1894).

⁶ HANS MEYER: Rec. **44**, 326 (1925). — HANS MEYER, GRAF: B. **61**, 2206 (1928).

⁷ HANS MEYER, MALLY: M. **33**, 396 (1912).

⁸ EMICH: Mikrochemie 1926, 261.

⁹ WEIDEL: B. **12**, 2004 (1879).

¹⁰ CAMPS: Arch. **240**, 346 (1902).

¹¹ HANS MEYER: M. **23**, 906 (1902).

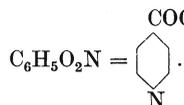
¹² CAMPS: Arch. **240**, 346, 353 (1902). — BUEB: Diss. Karlsruhe 1890. — POLLAK: M. **16**, 53 (1895).

¹³ PICTET, SUSSDORF: Arch. sc. phys. nat. Genève (4) **5**, 113 (1898).

¹⁴ CURTIUS, MOHR: B. **31**, 2493 (1898).

¹⁵ SEN-GUPTA, SIRCAR: J. Indian ch. soc. **9**, 145 (1932).

566. Isonicotinsäure.



Feine Nadelbüschel¹, *F.* 317°^{2,3,4} (im geschlossenen Röhrchen) aus Wasser. Sehr schwer löslich in Alkohol. Sublimierbar. Schmeckt angenehm sauer⁵.

Nachweis. *Kupfersalz*⁶. Mit Kupferacetat aus der neutralen Lösung *heiß* gefällt grüne, *kalt* gefällt blaue, 6seitige Blättchen. Fällt man die freie Säure, so erhält man blaugrüne, spitze Prismen und vereinzelt, längliche Tafeln. Alle Formen mikroskopisch klein. Enthält 4 H₂O. Unlöslich in Wasser.

*Golddoppelsalz*⁷. *F.* 219°.

*Platindoppelsalz*⁵ mit 2 H₂O. Hellorange gelbe, glänzende, kleine monokline Krystalle.

Chlorhydrat. Nadeln, *F.* ca. 270°⁸.

Amid^{4,9}. Wasserhaltig *F.* 117—120° (aus Wasser), wasserfrei *F.* 155 bis 156° (aus Alkohol oder Benzol-Alkohol).

*Phenylester*¹⁰. Glänzende Blättchen, *F.* 70° (aus verd. Alkohol). Chlorhydrat *F.* 177—178°. Leicht sublimierbar.

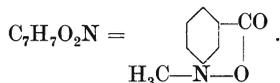
*Hydrazid*¹¹. Nadelbüschel, *F.* 163° (aus abs. Alkohol). Chlorhydrat + 2 HCl *F.* über 300°.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

Mikrochemischer Nachweis¹². *Kupferacetat* Nadeln, Blätter und Prismen (siehe auch oben).

C ₆ H ₅ O ₂ N M. G. 123	
C	58,5%
H	4,1%
N	11,4%

567. Trigonellin.



Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser), flache Prismen (aus 96proz. Alkohol). Hält 1 H₂O, das bis 100° entweicht¹³. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 130°, erstarrt wieder und schmilzt dann wasserfrei bei 218°¹⁴.

Nachweis. *Chlorhydrat*¹³. Flache Säulen oder Tafeln, *F.* 248° (aus Wasser).

¹ HOOGWERFF, VAN DORP: A. **207**, 222 (1881).

² CAMPS: Arch. **240**, 346 (1902).

³ SKRAUP: M. **17**, 369 (1896).

⁴ SPÄTH, SPITZER: B. **59**, 1483 (1926). 315—316° (korr.).

⁵ WEIDEL, HERZIG: M. **1**, 41 (1880).

⁶ BÖTTINGER: B. **17**, 94 (1884). — RODERICH GRAF: Privatmitteilung.

⁷ HANS MEYER: M. **23**, 906 (1902).

⁸ HANS MEYER: B. **38**, 2489 (1905).

⁹ TERNÁJGÓ: M. **21**, 452 (1900). — CAMPS: Arch. **240**, 362 (1902).

¹⁰ HANS MEYER: Rec. **44**, 326 (1925). — HANS MEYER, GRAF: B. **61**, 2206 (1928).

¹¹ HANS MEYER, MALLY: M. **33**, 396 (1912).

¹² EMICH: Mikrochemie 1926, 261.

¹³ JAHNS: B. **18**, 2518 (1885); **20**, 2840 (1887). — HANTZSCH: B. **19**, 31 (1886). — PICTET, GENEQUAND: B. **30**, 2123 (1897).

¹⁴ HANTZSCH: B. **19**, 31 (1886). — SCHULZE, FRANKFURT: B. **27**, 769 (1894). — HANS MEYER: M. **24**, 200 (1903).

Goldsalz^{1, 2}. $C_7H_7O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. 4seitige Blättchen oder flache Prismen, *F.* 198°. Durch Fällen der Lösung des Chlorhydrats mit überschüssigem Goldchlorid. Umkrystallisieren aus heißer, verd. Salzsäure. Aus ganz schwach salzsaurem, heißem Wasser umkrystallisiert, geht es in $(C_7H_7O_2N)_4 \cdot 3 HCl \cdot 3 AuCl_3$ über, feine Nadeln, *F.* 186°. Wird direkt erhalten, wenn Trigonellin in heißem, schwach salzsaurem Wasser gelöst, mit überschüssigem Goldchlorid gefällt wird.

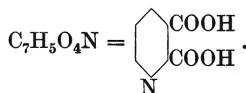
Platinsalz^{1, 2}. Derbe, wasserfreie Prismen (aus Wasser), kaum löslich in Alkohol. Krystallisiert auch manchmal mit 4 H_2O .

Bestimmung mit $n/_{10}$ -Jodlösung als Jodverbindung: NOTTBOHM, MAYER: *Z. Leb.* **61**, 202 (1931).

Nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 566.

$C_7H_7O_2N$	M. G. 137
C	61,3%
H	5,1%
N	10,2%

568. Chinolinsäure.



Gut ausgebildete, kurze, glänzende, monokline³ Prismen, *F.* 231° nach, vorhergehendem Sintern bei 190—195°⁴ (aus Wasser)⁵.

Nachweis. *Anhydrid*⁶. Prismen, *F.* 134,5° (aus Essigsäureanhydrid durch Fällen mit Tetrachlorkohlenstoff).

*Dimethylester*⁷. Glänzende Blätter, *F.* 53—54° (aus Schwefelkohlenstoff-Ligroin 1 : 1).

*Diamid*⁷. Spieße, *F.* 209° (aus wässrigem Ammoniak).

Imid^{7, 8}. Nadeln, *F.* 230° (aus abs. Alkohol). Acetylderivat feine Nadeln, *F.* 161—162° (aus abs. Alkohol).

*Phenylimid*⁷. Seidenglänzende Nadeln, *F.* 228° (aus Alkohol). Platinsalz rote Nadelchen.

*Dihydrazid*⁹. Feine Nadeln, *F.* 224° (aus Alkohol).

*Monophenylhydrazid*¹⁰. Nadeln, *F.* 146° (aus Alkohol).

*Bisphenylhydrazid*¹⁰. Gelbe Nadeln, *F.* 201° (aus Alkohol). In Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

¹ JAHNS: *B.* **18**, 2518 (1885); **20**, 2840 (1887). — HANTZSCH: *B.* **19**, 31 (1886). — PICTET, GENEQUAND: *B.* **30**, 2123 (1897).

² HANTZSCH: *B.* **19**, 31 (1886). — SCHULZE, FRANKFURT: *B.* **27**, 769 (1894). — HANS MEYER: *M.* **24**, 200 (1903).

³ ARZRUNI: *Rec.* **1**, 111 (1882).

⁴ SKRAUP: *M.* **2**, 157 (1881).

⁵ CAMPS: *Arch.* **240**, 353 (1902).

⁶ BERNTHSEN, METTEGANG: *B.* **20**, 1208 (1887). — PHILLIPS: *A.* **288**, 255 (1895). — DOX: *Am. soc.* **37**, 1949 (1915).

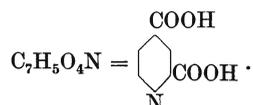
⁷ ENGLER: *B.* **27**, 1787 (1894).

⁸ PHILLIPS: *A.* **288**, 257 (1895).

⁹ HANS MEYER, MALLY: *M.* **33**, 408 (1912).

¹⁰ SEN-GUPTA, SIRCAR: *J. Indian ch. soc.* **9**, 145 (1932).

569. Lutidinsäure.



Perlmutterglänzende Täfelchen, Nadeln oder Blättchen (Rosetten)^{1,2}, mit 1 H₂O¹, das bei 100° entweicht³, *F.* 248—250° (aus Wasser)⁴. Schmeckt stark bitter und widerlich.

Nachweis. Mit *Ferrosulfat* in wässriger Lösung gelbrote Färbung^{1,2,3}, in alkoholischer Lösung intensiv violettrot.

Zerfällt beim *Erhitzen* glatt in Kohlendioxyd und Isonicotinsäure^{1,2}.

Dimethylester^{3,5}. Zentimeterlange, glänzende Nadeln, *F.* 58° (aus Petroläther)⁶.

*Diamid*³. Seidenglänzende Nadeln, *F.* 254—255° (aus Wasser).

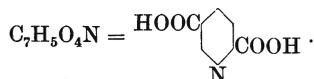
*Dihydrazid*³. Feine, verfilzte Nadelchen, *F.* 256° (u. Zers.) aus verd. Alkohol.

*Diphenylester*⁷. Kurze Nadeln, *F.* 136° (aus Alkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise³.

C ₇ H ₅ O ₄ N M. G. 167	
C	50,3%
H	3,0%
N	8,4%

570. Isocinchomeronsäure.



Mikroskopisch kleine, zu Drusen verwachsene Blättchen, mit 1 H₂O aus heissem, mit 1½ H₂O aus schwach mineralisarem Wasser. In reinem Wasser fast unlöslich. *F.* 237°^{8,9}.

Nachweis. Mit *Ferrosalz* rötlichgelbe Färbung, dann Niederschlag^{8,9}.

Gibt beim *Erhitzen* Nicotinsäure⁸.

Saures Ammoniumsalz^{8,10}. Aus dem neutralen Salz mit Essigsäure. Zu Drusen vereinigte, trikline Prismen mit 1 H₂O, *F.* 253—254° (aus Wasser).

*Dimethylester*⁹. Farnkrautähnliche Krystalle, *F.* 164° (aus Alkohol).

*Diamid*⁹. Krystallpulver, *F.* 310° (u. Zers.) aus Nitrobenzol.

*Dihydrazid*⁹. Kleine, prismatische Nadeln, *F.* 268—269° (aus Wasser).

*Diphenylester*⁷. Nadeln, *F.* 156° (aus Methylalkohol).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

¹ WEIDEL, HERZIG: M. **1**, 20 (1880).

² LADENBURG: A. **247**, 38 (1889).

³ HANS MEYER, TROPSCH: M. **35**, 189 (1914).

⁴ VOIGT: A. **228**, 54 (1885).

⁵ ECKERT, LORIA: M. **38**, 225 (1917).

⁶ Beim Aufbewahren Übergang in eine bei 60—61° schmelzende Modifikation, die beim *F.* wieder in die ursprüngliche Form übergeht. HANS MEYER, TROPSCH: M. **35**, 781 (1914).

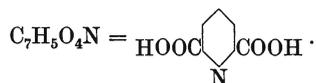
⁷ HANS MEYER: Rec. **44**, 323 (1925).

⁸ WEIDEL, HERZIG: M. **1**, 5 (1880).

⁹ HANS MEYER, STAFFEN: M. **34**, 520 (1913).

¹⁰ WEIDEL, HERZIG: M. **6**, 980 (1885).

571. Dipicolinsäure.



Lange, haarförmige, seidenglänzende Nadeln mit $1\frac{1}{2} H_2O$ (aus kaltem Wasser), wasserfreie, lichtbrechende, schiefe, rhombische¹ Prismen oder glänzende Blättchen (aus heißer Lösung)², *F.* 238° (u. Zers.)^{1, 2, 3}.

Nachweis. Mit *Ferrosulfat* gelbrote Färbung⁴.

*Saures Kaliumsalz*⁵. Aus dem neutralen Salz mit Salzsäure. Lange, dünne, glänzende Nadeln mit 3 H_2O .

*Dimethylester*³. Rhomboedrische Krystalle, *F.* 121° (aus Methylalkohol).

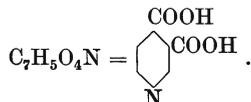
*Diamid*³. Krystallpulver, *F.* 302° (aus wässrigem Ammoniak). Sublimierbar. Schwer löslich in Alkohol.

*Dihydrazid*⁶. Feine Nadeln, *F.* 297—298° (aus Alkohol).

*Diphenylester*⁷. Glänzende Blättchen, *F.* 179° (aus Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

572. Cinchomeronsäure.



Zarte, prismatische Nadeln (aus Wasser und etwas Salpetersäure)⁸, *F.* 258 bis 259°⁹.

Nachweis. *Anhydrid*^{9, 10}, 6seitige Tafeln oder Prismen, *F.* 78° (aus Chloroform).

*Diamid*¹¹. Würfelfähnliche Kryställchen, *F.* 175—176° (u. Zers.). Erstarrt beim weiteren Erhitzen und schmilzt dann wieder bei 226—227° (aus alkoholischem Ammoniak). Hydrat kurze, glasglänzende Prismen aus 70° warmem Wasser.

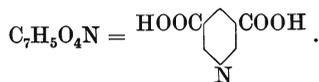
*Imid*¹². Zentimeterlange Nadeln (durch Sublimation), *F.* 229—230°.

*Dianilid*¹². Nadelchen, *F.* 199—206° (u. Zers.) aus verd. Alkohol.

*Phenylimid*¹². Durch Sublimation lange Nadeln, *F.* 212—215,5°.

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

573. Dinicotinsäure.



Kleine Krystalle, *F.* 323°^{13, 14} (u. Zers.) aus Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist¹⁵.

¹ THOMA: M. **33**, 403 (1912).

³ HANS MEYER: M. **24**, 207 (1903).

⁵ PINNER: B. **33**, 1229 (1900).

⁷ HANS MEYER: Rec. **44**, 323 (1925).

⁹ KAAS: M. **23**, 252 (1902).

¹⁰ GOLDSCHMIEDT, STRACHE: M. **10**, 156 (1889); **11**, 134 (1890).

¹¹ GABRIEL, COLMAN: B. **35**, 2842 (1902).

¹² STRACHE: M. **11**, 142 (1890).

² LADENBURG: A. **247**, 33 (1889).

⁴ EPSTEIN: A. **231**, 29 (1885).

⁶ HANS MEYER, MALLY: B. **33**, 404 (1912).

⁸ WEIDEL, SCHMIDT: B. **12**, 1148 (1879).

¹³ WEBER: A. **241**, 12 (1887).

¹⁴ HANS MEYER, TROPSCH: M. **35**, 209 (1914).

¹⁵ DÜRKOPF, GÖTTSCHE: B. **23**, 1114 (1890).

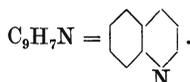
*Dimethylester*¹. Sehr lange, dünne Nadeln, *F.* 84—85° (aus Wasser).

*Dihydrazid, Acetonverbindung*¹. Glänzende Nadeln, *F.* 230—232° (aus Aceton).

Bestimmung durch Titration in üblicher Weise.

C ₇ H ₅ O ₄ N M. G. 167	
C	50,3%
H	3,0%
N	8,4%

574. Chinolin.



Flüssigkeit von angenehmem, charakteristischem Geruch, *F.* —19,5°², *Kp.*₇₅₀ 240,4—241,3° (korr.)³, *Kp.*₁₆ 113,3°⁴. Sehr hygroskopisch, bildet ein Hydrat mit 1½ H₂O, das sich bei Blutwärme trübt⁵.

Nachweis. Mit *Kaliumquecksilberjodid*⁶ gelblich weißer Niederschlag, auf Zusatz von Salzsäure zarte, bernsteingelbe Nadeln. Empfindlichkeit 1 : 3500.

*Pikrat*⁷. Feine, hellgelbe Nadeln, *F.* 203° (aus Benzol).

Quaternäres Salz mit *p-Toluolsulfosäuremethylester*⁸, *F.* 125—126° (aus Alkohol + Essigester).

*Chloraurat*⁹. Kanariengelbe Nadeln, *F.* 235—238°. Abnormes Salz (C₉H₇N · HCl)₂AuCl₃ aus Salzsäure, *F.* 180°.

*Chloroplatinat*¹⁰. Kleine, gelbe Nadeln mit 1 oder 2⁷ H₂O, *F.* 225°.

*Unterscheidung von Isochinolin*¹¹. Das salzsaure Chinolin, mit Zinn und Salzsäure zur Tetrahydroverbindung reduziert, gibt mit Diazobenzolsulfosäure in wässriger Lösung momentan Rotfärbung. Isochinolin färbt sich bei gleicher Behandlung nicht.

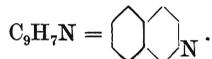
Bestimmung durch Titration wie Pyridin¹².

Mikrochemischer Nachweis¹³. *Jodoform*, Verbindung CHJ₃ · 3 C₉H₇N. Schöne Nadeln. Starke Polarisation, gerade Auslöschung, Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung.

Ferrocyankalium aus salzsaurer Lösung gelbe Rauten, Stäbchen und würfelförmliche Kristalle (mit viel Salzsäure).

Perchlorsäure (in Glycerin) dünne, rechtwinklige Stäbchen und rhombische Platten, doppelbrechend, gerade Auslöschung¹⁴.

575. Isochinolin.



Farblose Tafeln, *F.* 24,6°^{15, 16}, *Kp.*₇₆₃ 240,5°¹⁷, *Kp.*₄₀ 142°¹⁶. Zieht Wasser an und verflüssigt sich dabei¹⁷. Riecht angenehm.

¹ HANS MEYER, TROPSCH: M. **35**, 209 (1914).

² ALTSCHUL, SCHNEIDER: Z. phys. **16**, 24 (1895).

³ KRETSCHY: M. **2**, 80 (1881).

⁴ KAHLBAUM: Siedetemp. u. Druck **4** (1885).

⁵ HOOGEWERFF, VAN DORP: Rec. **1**, 9 (1882).

⁶ DONATH: B. **14**, 1771 (1881).

⁷ GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT: M. **2**, 17 (1881).

⁸ MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ: Am. soc. **51**, 3638 (1920).

⁹ FENNER, TAFEL: B. **32**, 3226 (1899).

¹⁰ BAEYER: B. **12**, 1322 (1879). — SKRAUP: M. **1**, 317 (1880).

¹¹ BAMBERGER: A. **257**, 266 (1890).

¹² ASTRUC: C. r. **129**, 1021 (1899).

¹³ EMICH: Mikrochemie 1926, 262.

¹⁴ CORDIER: M. **43**, 525 (1923).

¹⁵ PICTET, GAMS: B. **43**, 2391 (1910).

¹⁶ BRÜHL: Z. phys. **22**, 391 (1897).

¹⁷ HOOGEWERFF, VAN DORP: Rec. **5**, 306 (1886). — DELÉPINE: C. r. **126**, 1034 (1898).

Nachweis. *Saures Sulfat*^{1,2}. Prismen, *F.* 205—206,5° (aus Äther-Alkohol), Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in 80proz. Alkohol (Trennung von Chinolin und Chinaldin).

Pikrat^{1,2,3}. Hellgelbe, feine Nadeln, *F.* 222—223,5° (aus verd. Alkohol).

Chloroplatinat^{1,2}. Hellrotgelbe, feine Nadeln, *F.* 263° (u. Zers.). Mit 2 H₂O, die bei 110° entweichen (aus verd. Salzsäure).

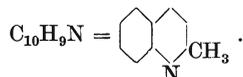
*Tetrajodid*⁴. Dunkelblaue Krystalle, *F.* 130° (aus Alkohol-Äther).

Quaternäres Salz mit *p*-Toluolsulfosäuremethylester⁵. *F.* 163° (aus Alkohol durch Essigester).

Bestimmung durch *Titration* wie Pyridin⁶.

C ₉ H ₇ N	M. G. 129
C	83,7%
H	5,4%
N	10,8%

576. Chinaldin.



Schwach chinolinartig riechende Flüssigkeit, *Kp.*₇₁₆ 238—239°⁷. Aus saurer Lösung durch Äther ausschüttelbar⁸.

Nachweis. *Chromat*⁹. Zolllange, gelbrote Nadeln (aus Wasser).

*Pikrat*¹⁰. Hellgelbe Krystalle, *F.* 191° (aus Äther).

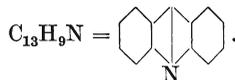
*Chinophthalon*¹¹. Feine, goldgelbe Nadeln, *F.* 234—235° (aus Alkohol). Sublimierbar.

*Quecksilbersalz*¹⁰. Lange Nadeln, *F.* 165,5° (aus Wasser).

Bestimmung als *Pikrat*⁸. Pro 100 ccm Äther sind dem Resultat 10 mg zuzufügen.

C ₁₀ H ₉ N	M. G. 143
C	83,9%
H	6,3%
N	9,8%

577. Acridin.



Blättchen oder breite Nadeln (aus Wasser), rhombische Säulen (aus kaltem verd. Alkohol), *F.* 107°, *Kp.* 345—346°^{12,13}. Sublimiert schon bei 100° in breiten Nadeln. Die Dämpfe reizen zum Niesen, die Haut wird stark gereizt. Die verdünnten Lösungen fluorescieren blau. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Nachweis. *Saures Chromat*¹⁴. Kurze Nadeln, fast unlöslich in heißem Wasser.

¹ PICTET, GAMS: B. **43**, 2391 (1910).

² HOOGEWERFF, VAN DORP: Rec. **5**, 306 (1886). — DELÉPINE: C. r. **126**, 1034 (1898).

³ GABRIEL: B. **19**, 2362 (1886).

⁴ EDINGER: J. pr. (2) **51**, 205 (1895).

⁵ MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ: Am. soc. **51**, 3638 (1930).

⁶ ASTRUC: C. r. **129**, 1021 (1899).

⁷ DOEBNER, MILLER: B. **16**, 2465 (1883).

⁸ SCHÖPF, LEHMANN: A. **497**, 16 (1932).

⁹ DOEBNER, MILLER: B. **15**, 3075 (1882).

¹⁰ PICTET, BUNZL: B. **22**, 1848 (1889).

¹¹ JACOBSEN, REIMER: B. **16**, 1082 (1883).

¹² GRAEBE, CARO: A. **158**, 267 (1871).

¹³ DECKER: B. **38**, 2502 (1905).

¹⁴ PICTET, ANKERSMIT: B. **22**, 3343 (1889). — PICTET, HUBERT: B. **29**, 1190 (1896).

*Pikrat*¹. Gelbe, kleine, prismatische Nadeln mit grünlichem Schimmer, *F.* gegen 208°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

*Quecksilbersalz*². Lange, sternförmig gruppierte Nadeln, *F.* 235°.

*Pikrolonat*³. Voluminöse Massen von Nadeln. Kann zur mikrochemischen Bestimmung dienen.

Bestimmung als *Pikrat*: ANSCHÜTZ: B. **17**, 438 (1884).

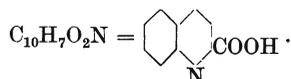
In Anthracen: SCHWENK, WANKA: Z. anal. **74**, 168 (1928).

Mikrochemischer Nachweis. *Sulfit*⁴. Blaßgelbe Blätter und Spieße.

Perchlorat. Feine, lange, hellgelbgrüne Nadeln, *F.* 238° (u. Zers.)⁵ aus Alkohol. Stark doppelbrechend, gerade Auslöschung⁶.

C ₁₃ H ₉ N	M. G. 179
C	87,1%
H	5,0%
N	7,8%

578. Chinaldinsäure.



Breite, asbestähnliche Nadeln mit 2 H₂O, das bei 100° entweicht, *F.* 154°⁷ (aus Wasser⁸ oder Benzol⁷).

Nachweis Überführung in *Chinolin* durch Erhitzen auf 160°⁸.

Mit *Eisenvitriol*⁹ rotgelbe Färbung, denn schwache Trübung.

Bei 1/2stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid tiefrote Färbung. Beim Erkalten fallen rotbraune Nadelchen, schwer löslich in Alkohol mit starker Fluoreszenz¹⁰.

*Chromat*⁸. Rote Krystallwarzen (aus Wasser).

Platindoppelsalz^{8, 11} mit 2 H₂O, die bei 100° entweichen, trikline rote Tafeln (aus verd. Salzsäure).

*Pikrat*⁸. Lange, gelbe Nadelbüschel.

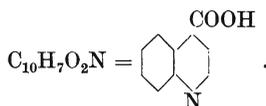
*Methylester*¹². Matte Nadelchen, *F.* 78° (aus verd. Alkohol).

Amid^{7, 13}. Feine, silberglänzende Nadeln, *F.* 123° (aus wässrigem Ammoniak oder verd. Alkohol)⁷.

*Goldsalz*¹⁴. Nadelchen, *F.* 210° (aus verd. Salzsäure).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

579. Cinchoninsäure.



Aus heißer, konz. wässriger Lösung feine Nadeln mit 1 H₂O¹⁵, oder mit 2 H₂O in triklinen¹⁶, aus verdünnter Lösung monoklinen¹⁷ Tafeln oder Prismen. Verliert

¹ ANSCHÜTZ: B. **17**, 438 (1884).

² PICTET, ANKERSMIT: B. **22**, 3343 (1889). — PICTET, HUBERT: B. **29**, 1190 (1896).

³ SCHIEDEWITZ: Z. physiol. **214**, 177 (1933). ⁴ BEHRENS: Z. anal. **43**, 347 (1904).

⁵ HOFMANN, METZLER, HÖBOLD: B. **43**, 1050 (1910). ⁶ CORDIER: M. **43**, 530 (1922).

⁷ REISSERT: B. **38**, 1611 (1905). *F. des Amids* 133°.

⁸ DOEBNER, MILLER: B. **16**, 2472 (1883). ⁹ SKRAUP: M. **7**, 213 (1886).

¹⁰ BESTHORN: B. **27**, 907 (1894). — BESTHORN, IBELE: B. **37**, 1236 (1904).

¹¹ BREZINA: M. **7**, 301 (1886); **8**, 133 (1887). ¹² HANS MEYER: B. **38**, 2490 (1905).

¹³ HANS MEYER: M. **25**, 1199 (1904). ¹⁴ HANS MEYER: M. **23**, 906 (1902).

¹⁵ SKRAUP: M. **2**, 601 (1881). ¹⁶ MUTHMANN, NEF: B. **20**, 637 (1887).

¹⁷ DITSCHNEIDER: A. **173**, 84 (1874). — STUHLMANN: B. **20**, 1606 (1887).

das Wasser bei 100°. *F.* 257—258° (korr.)^{1,2}. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in salzsäurehaltigem.

Nachweis. *Kupfersalz*³. Dunkelblauviolette, rhombische Blättchen, oft Rosetten. Schwer löslich in heißem Wasser.

*Golddoppelsalz*⁴. Matte, goldgelbe Drusen, *F.* 242°.

*Platindoppelsalz*³. Orange gelbe, trikline Säulen (aus Salzsäure).

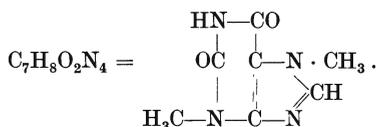
Amid^{1,5,6,7}. *F.* 181°, feine Nadeln (aus Wasser). Goldsalz *F.* 238°.

*Phenylester*⁶. Glänzende Blättchen, *F.* 112° (aus 92proz. Alkohol).

Bestimmung durch *Titration* in üblicher Weise.

C ₁₀ H ₇ O ₂ N	M. G. 173
C	69,4%
H	4,0%
N	8,1%

580. Theobromin.



Kleine, rhombische⁸ Täfelchen (aus Wasser oder verd. Alkohol), Nadelchen (aus Aceton)⁹, *F.* 351° (korr.)¹⁰, im geschlossenen Röhrchen). Sublimiert¹¹ über 290°. Schwach bitter¹².

Nachweis. *Silbersalz*¹³ C₇H₈O₂N₄ · HNO₃ · AgNO₃. Fällt erst beim Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat. Garben und Büschel feiner, silberglänzender Stäbchen oder Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Siehe auch unter Mikrochemischer Nachweis.

Bestimmung nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 566.

In Kakao: KUNZE: *Z. anal.* **33**, 22 (1894).

In Diuretin (Theobrominnatrium salicylium): D.A.B. VI, 687 (1926). — BOIE, LINDNER: *Pharm. Ztg.* **74**, 419 (1929). — BOIE: *Pharm. Ztg.* **75**, 968 (1930).

Mikrochemischer Nachweis^{9,14}. Meist rechteckige, gestreifte Täfelchen. Das dichtflockige Sublimat besteht aus gerade auslöschenden Nadeln.

Silbernitrat. Farblosé Rechtecke, Auslöschungswinkel 20°. Starke Polarisation. In der Längsrichtung Subtraktionsfarben (Unterschied von Coffein, das nur kleine, nicht charakteristische Krystalle liefert).

Brombromkalium. Schöne, gelbe, gerade auslöschende, positiv doppelbrechende Krystalle, bis 1 mm lang.

Kaliumwismutjodid. Nach Ansäuern und gelindem Erwärmen rote, 6kantige Säulchen und Garben, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend.

¹ SPÄTH, SPITZER: *B.* **59**, 1484 (1926).

² SPÄTH, SPITZER: *B.* **59**, 1485 (1926).

³ WEIDEL: *A.* **173**, 88 (1874).

⁴ HANS MEYER: *M.* **23**, 906 (1902).

⁵ WENZEL: *M.* **15**, 456 (1894).

⁶ HANS MEYER: *Rec.* **44**, 326 (1925).

⁷ GRAF: *Bioch.* **229**, 168 (1930).

⁸ KELLER: *A.* **92**, 73 (1854).

⁹ WAGENAAR: *Ph. Week.* **66**, 1 (1929).

¹⁰ MICHAEL: *B.* **28**, 1632 (1895). — KEMPF: *J. pr.* (2) **78**, 246 (1908).

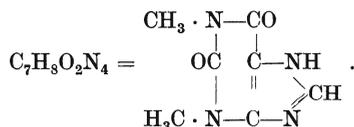
¹¹ Noch 0,0000001 g nachweisbar. CHALMETA: *An. Soc. Espan. fis. Quim.* **28**, 1407 (1930).

¹² PAUL: *Arch.* **239**, 64 (1901).

¹³ SCHMIDT: *A.* **217**, 282 (1883).

¹⁴ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 227.

581. Theophyllin.



Feine, farblose und geruchlose Nadeln mit 1 H₂O, *F.* 264—265° (aus Wasser). Sublimierbar¹. Dünne, monokline Tafeln².

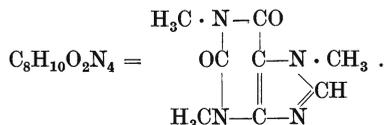
Nachweis und Prüfung. D.A.B. VI, 687 (1926).

Bestimmung nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 566.

Mikrochemischer Nachweis. WAGENAAR: *Ph. Week.* 66, 131 (1929).

C ₇ H ₈ O ₂ N ₄	M. G. 180
C	46,7%
H	4,4%
N	31,1%

582. Coffein.



Seidenglänzende, haarförmige Nadeln mit 1 H₂O, das bei 110° entweicht³, *F.* 236°⁴ (korr.) aus Wasser oder Alkohol. Sublimiert leicht. Durch Aussalzen wasserfrei.

Nachweis und Prüfung. D.A.B. VI, 163 (1926).

Bestimmung nach HERZIG, HANS MEYER: *M.* 566.

Durch *Sublimation*⁵: BLOCH: *C.* 1918 II, 920 — *Schweiz. Woch.* 56, 329 (1918).

Mit *Silicowolframsäure*⁶. Geglühte Fällung (1½ W₃ · SiO₂) × 0,2646 = Coffein.

Durch Extraktion (mit Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff): CARNEIRO: *Bull.* (4) 51, 1302 (1932).

Trennung von *Theobromin*⁷ durch die Unlöslichkeit des letzteren in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, oder durch Fällen des Theobromins als Silbersalz, Zerlegen des Filtrats und Extrahieren des Coffeins mit Chloroform. Läßt sich auch von dem schwerer flüchtigen Theobromin durch Sublimation trennen⁸.

Mikrochemischer Nachweis⁹. Teils schiefe, teils gerade, teils gar keine Auslöschung (aus Alkohol rechts auslöschend). Stark positiv doppelbrechend. Sublimat gerade auslöschende, negativ doppelbrechende Nadeln. Nach Anhauchen auch 6eckige, nicht doppelbrechende Platten.

Goldchlorid. Lange Nadelsterne, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend.

Goldbromid. Gelbe Grasbüschel (Theobromin gibt die Reaktion nicht)¹⁰.

¹ D.A.B. VI, 687 (1926).

² SCHEIBE: *Z. physiol.* 13, 301 (1889).

³ TASSILLY: *Bull.* (3) 17, 596 (1897). — KLEY: *Rec.* 20, 350 (1901).

⁴ KEMPF: *J. pr.* (2) 78, 246 (1908).

⁵ Durch Sublimation lassen sich noch 0,0000001 g Coffein nachweisen. CHALMETA: *An. Soc. Espan. fis. Quim.* 28, 1407 (1930).

⁶ AZADIAN: *Bull. soc. ch. Belg.* 31, 15 (1921).

⁷ V. Meyer, *Jacobson II* 3, 1297 (1920).

⁸ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 227.

⁹ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 227. — WAGENAAR: *Ph. Week.* 65, 1334 (1928). — GLYCART: *J. ass. agr. ch.* 13, 315 (1930).

¹⁰ MARTINI: *Mik.* 12, 109 (1932).

Kaliumwismutjodid. Rote Rauten und Säulchen (20 μ) mit gerader Auslöschung und schöne Sternchen.

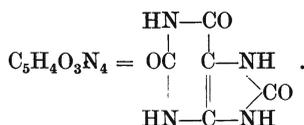
Kaliumantimonjodid. Goldgelbe, gerade auslöschende Säulchen (50 μ), daraus Sterne (100 μ), gerade auslöschend, negativ doppelbrechend.

Über Verbindungen mit Nitraten (namentlich Aluminium-, Strontium-, Silber-, Quecksilber-, Thallo-, Wismut- und Bariumnitrat) SANDRUS, WILLARD: Mik. 12, 139 (1932).

Mikrochemische Bestimmung mit phosphorwolframsaurem Natrium (nephelometrisch). HERNDLHOFER: Mik. 12, 227 (1932).

C ₅ H ₄ O ₃ N ₄ M. G. 194	
C	49,5%
H	5,1%
N	28,9%

583. Harnsäure.



Mikroskopisch kleine, rechtwinklige Täfelchen (aus Wasser oder wenig konz. Schwefelsäure durch Verdünnen)¹. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser², löslich in Schwefelsäure über 60% und Laugen³.

Nachweis. *Murexidreaktion*⁴. Mit verd. Salpetersäure eindampfen. Rückstand in Ammoniak gelöst purpurrot, mit Lauge tiefblau. Beim Erwärmen verschwindet die Farbe. Die Reaktion wird von vielen Purinderivaten gegeben⁵.

Mit alkalischer *Cuprilösung* und *Bisulfit* weißer Niederschlag C₂H₄O₃N₄ · Cu₂O⁶.

Mit *Phosphormolybdänsäure*⁷ (in Lösungen mit über 0,05% Harnsäure) und Lauge dunkelblauer Niederschlag mikroskopisch kleiner, 6seitiger Prismen. Tannin, Kreatin und Eiweiß zeigen dieselbe Reaktion.

Bestimmung⁸. Man fällt mit einer Lösung aus 26 g Silbernitrat in 300—400 ccm Wasser, die nach Zusatz von Ammoniak bis zur Wiederlösung des braunen Niederschlags zu 1 l aufgefüllt ist, und mit 100 g Magnesiumchlorid und 150 g Salmiak mit überschüssigem Ammoniak, aufgefüllt zum Liter, gemischt wird. Der Niederschlag wird mit 30 ccm ⁿ/₁₀-Jodkalium verrührt, filtriert, 4—5 mal mit Jodkaliumlösung nachgespült. Filtrat (150 ccm) eben mit Essigsäure ansäuern, ammoniakalisch machen, 5 g Boraxpulver und 10 Tropfen Indigocarminlösung zugeben und mit ⁿ/₁₀-Jodlösung auf Gelbgrün titrieren.

Verbrauchte ccm × 0,168 g = Harnsäure im Liter.

Nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL: M. 480. — Harnsäure verbraucht 2 J.: GRYNBERG: Bioch. 253, 143 (1932).

¹ BEHREND, ROSEN: A. 251, 250 (1889).

² HIS, PAUL: Z. physiol. 31, 1, 64 (1900). — BECHHOLD, ZIEGLER: Bioch. 64, 471 (1914). — BILTZ, HEYN: A. 413, 123 (1916).

³ TAFEL: B. 34, 263 (1901).

⁴ WÖHLER, LIEBIG: A. 26, 319 (1838). — Weitere Literatur: V. Meyer, Jacobson II 3, 1216 (1920).

⁵ E. FISCHER: B. 32, 494 (1899).

⁶ KRÜGER, SCHMID: Z. physiol. 45, 1 (1905).

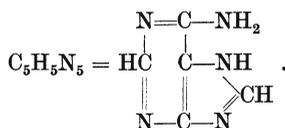
⁷ OFFER: Z. anal. 35, 118 (1896).

⁸ LUDWIG: Z. anal. 21, 148 (1882); 24, 638 (1885). — SALKOWSKI: Z. anal. 24, 637 (1885) — Z. physiol. 14, 31 (1890). — FOLIN, SHAFFER: Z. physiol. 32, 552 (1901). — SAUZÉAT: J. pharm. chim. (7) 5, 164, 485 (1912). — KRETSCHMER: Bioch. 50, 223 (1913). — GANASSINI: Boll. ch. farm. 53, 257 (1914).

Mikrochemischer Nachweis¹. Aus reiner Lösung wesentlich gestreifte dichroitische Rechtecke, aus Harn mannigfaltige (hauptsächlich Wetzstein-) Formen. — *Murexid* bildet pleochroitische Krystalle (gelb-rotviolett bis schwarz).

C ₅ H ₄ O ₃ N ₄	M. G. 168
C	35,7%
H	2,4%
N	33,3%

584. Adenin.



Aus verdünnter, kalter, wässriger Lösung lange Nadeln mit 3 H₂O², das bei 110° entweicht. Aus heißen, konz. Lösungen wasserfrei, 4seitige Pyramiden³. Beim Übersättigen konz. Lösungen des Chlorhydrats mit Ammoniak wasserfreie, mikroskopisch kleine, wetzsteinförmige Krystalle⁴, *F.* 360—365° (u. Zers.)⁵. Die Krystalle trüben sich bei 53°^{6,7} (charakteristisch). Sublimiert bei 220°⁸ in Nadeln (Federn). Löslich in kochendem Wasser 1 : 40⁹.

Nachweis. *Eisenchlorid* färbt die 0,5proz. Lösung intensiv rot⁴.

¹/₂ Stunde mit *Zink* und *Salzsäure* im Wasserbade erhitzen, filtrieren, mit Lauge übersättigen. Beim Schütteln mit Luft rubinrote, später braunrote Färbung (auch mit Hypoxanthin, nicht mit Coffein und Guanin)⁷.

Mit *Diazobenzolsulfosäure*¹⁰ bei Vermeidung eines Alkaliüberschusses braunrote, mikroskopisch kleine Nadeln⁵.

Chlorhydrat^{6,11} mit ¹/₂ H₂O vierseitige, an beiden Enden gerade abgestumpfte, glänzende Prismen (aus Salzsäure).

Pikrat^{2,11}. Hellgelbe, seidenglänzende, mikroskopische Prismen, *F.* 279—281° (u. Zers.) aus Wasser. In der Kälte löslich 1 : 3500.

*Chloraurat*¹². Glänzende, orangefarbige, trimetrische¹² Würfel mit 1 H₂O, *F.* 215—216° (u. Zers.)¹¹. (Aus salzsäurehaltigem Wasser.) Dient zur Unterscheidung von Guanin.

*Benzoyladenin*¹³ (mittels Benzoesäureanhydrid) dünne, glänzende, lange Nadeln (Büschel), *F.* 234—235° (aus Wasser).

Bestimmung durch Fällung mit *Bisulfit* und *Kupfersulfat*: KRÜGER: *Z. physiol.* **18**, 352 (1894).

Durch Fällung mit *Palladiumdichlorid*: GULLAND, MACRAE: *Soc.* **1932**, 2231.

¹ EMICH: *Mikrochemie* 1926, 227.

² KOSSEL: *Z. physiol.* **10**, 252 (1886). — BRUHNS: *B.* **23**, 225 (1890).

³ Rosenthaler 587 (1923). ⁴ KRÜGER: *Z. physiol.* **16**, 164 (1892).

⁵ E. FISCHER: *B.* **30**, 2242 (1897).

⁶ STADTHAGEN: *Virch. Arch.* **109**, 415 (1887). — KRÜGER, SALOMON: *Z. physiol.* **24**, 366 (1898).

⁷ KOSSEL: *Z. physiol.* **12**, 242 (1888).

⁸ KRÜGER: *Z. physiol.* **12**, 242 (1897).

⁹ TAFEL, ACH: *B.* **34**, 1178 (1901).

¹⁰ BURIAN: *B.* **37**, 706 (1904) — *Z. physiol.* **51**, 425 (1907). — STEUDEL: *Z. physiol.* **48**, 429 (1906).

¹¹ KRÜGER, SALOMON: *Z. physiol.* **24**, 392 (1898). — BARNETT, JONES: *J. biol. chem.* **9**, 93 (1911).

¹² WULFF, SCHEIBE: *Z. physiol.* **17**, 508 (1893). Hier auch nähere kristallographische Daten.

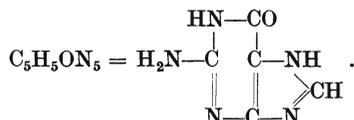
¹³ KOSSEL: *Z. physiol.* **12**, 247 (1888).

Als *Pikrat*¹. Aus neutraler oder schwach saurer Lösung. Man trocknet bei 100° und fügt dem gefundenen Gewicht pro 100 ccm Filtrat 2,2 mg zu.

Trennung von Hypoxanthin, Guanin: SCHINDLER: Z. physiol. **13**, 433 (1889).

C ₅ H ₅ N ₅	M. G. 135
C	44,4%
H	3,7%
N	51,9%

585. Guanin.



Lange Nadeln oder Tafeln mit 3 H₂O, die leicht entweichen (aus Ammoniak)^{2, 3}.

Nachweis. *Murexidreaktion*^{3, 4}. Nur mit Kalilauge, nicht mit Ammoniak. Braunrot, beim Erwärmen violettrot.

Mit *Diazobenzolsulfosäure*⁵. Farbstoff, dessen Ammoniumsalz gelbrote Nadeln bildet (aus verd. Essigsäure).

*Pikrat*⁶. Pinselförmige, sehr leichte, farnkrautähnliche Bündel. Mit 1 H₂O. F. 190° (u. Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Bestimmung als Metaphosphat: POHL: Z. physiol. **13**, 293 (1889). — LIEBERMANN: C. med. Wiss. **1889**, 225. — WULFF: Z. physiol. **17**, 483 (1893).

Als *Pikrat*: CAPRANICA: Z. physiol. **4**, 233 (1880).

Nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL: M. **480**. — Guanin verbraucht 4 J.: GRYNBERG: Bioch. **253**, 143 (1932).

Mikrochemischer Nachweis⁷. Mit *Perchlorsäure* in Wasser rhombische, stark doppelbrechende Prismen. Auslöschung schief.

C ₅ H ₅ CN ₅	M. G. 151
C	39,7%
H	3,3%
N	46,4%

¹ BRUHNS: Z. physiol. **14**, 567 (1890).

² KOSSEL: B. **18**, 79 (1885) — Z. phys. **16**, 160 (1893). — DRECHSEL: J. pr. (2) **24**, 44 (1881). — HORBACZEWSKI: Z. physiol. **23**, 229 (1897).

³ LIPPMANN: B. **29**, 2649 (1896).

⁴ BRÜCKE: M. **7**, 617 (1886).

⁵ BURIAN: B. **29**, 705 (1904). — STEUDEL: Z. physiol. **48**, 429 (1906). — FISCHER: Z. physiol. **60**, 76 (1909).

⁶ CAPRANICA: Z. physiol. **4**, 233 (1880).

⁷ CORDIER: M. **43**, 525 (1923).

- Anthrapurpurin 302, 310.
 Anthrarufin 305.
 Antifebrin = Acetanilid.
 Anthron 283.
 Antipyrin 398.
 Antiweinsäure = Mesoweinsäure.
 Apocampfersäure 207.
 Apparat von Fincke 99.
 — — Fischer, Schmidt 24.
 — — Hauser, Herzfeld 10.
 — — Lieb, Zacherl 157.
 — — Ross, Trumbull 20.
 — — Werner 8.
 — — Tollens, Lefèvre 172.
 Arabinose 80, 84.
 Arabonsäure 173.
 Arachinsäure 119, 120, 121.
 Argentometrische Aldehydbestimmung 6.
 Arginin 150, 191, 193, 400.
 Asparagin 9, 197.
 —kupfer 9, 198.
 —säure 9, 189, 196, 198.
 Aspirin 331, 399.
 Aubépine = Anisaldehyd.
 Azelainsäure 139, 140.

 β-Säure 347, 361.
 Bebeerin 24.
 Behenolsäure 130.
 Behensäure 121, 122, 126.
 Benzalaceton 282.
 Benzaldehyd 6, 274, 276, 295.
 Benzanthron 291.
 Benzidin 387.
 Benzil 290.
 Benzimidazole D. 7.
 Benzin 208, 209.
 Benzocarbazol 218.
 Benzochinon 285.
 Benzoesäure 102, 131, 159, 275, 296, 313, 317,
 318, 319, 332, 333.
 Benzoin 295.
 Benzol 207, 210.
 —pentacarbonsäure 330.
 —tetracarbonsäure 1, 2, 3, 5 328.
 — — — — 1, 2, 3, 4 329.
 — — — — 1, 2, 4, 5 329.
 —tricarbonsäure 1, 2, 3 327.
 — — — — 1, 2, 4 327.
 — — — — 1, 3, 5 328.
 Benzophenon 282.
 Benzoylbenzoessäure 342.
 Benzylalkohol 239, 275.
 —essigsäure 318.
 Bernsteinsäure 131, 132, 134, 136, 137, 139,
 141, 156, 158, 159, 160, 163.
 Betain 186, 188, 189, 198.
 Bilineurin 185.
 Blausäure 99.
 Bleisalze D. 7.
 Borneol 229, 268, 269.
 Brassidinsäure 121, 129.
 Brenzcatechin 237, 252, 256.
 —schleimsäure 390.
 —traubensäure 62, 135, 156, 168.

 Brenztraubensäurealdehyd 73, 74.
 n-Brenzweinsäure 137, 138, 143.
 Broennersäure 382.
 Bromacetophenon 3.
 —äthyl 18.
 —benzolsulfamide D. 8.
 —dampfmethode 1.
 —kresolgrün 232.
 —lignocerinensäure 123.
 —melissinsäure 124.
 —montansäure 124.
 Bromoform 15.
 Bromphenacylester D. 2.
 —phenolblau 69, 71, 366.
 —piperonal 299.
 —tetracosansäure 122.
 —thymolblau 26.
 Buccocampher 239.
 Butan 16.
 Butandion 75.
 Butanon 63.
 Buttersäure 31, 102, 103, 106, 111.
 n-Butylalkohol 5, 27, 29.
 sec. Butylalkohol 29.
 Butyraldehyd 56.

 Cadaverin 184, 185.
 Camphen 206, 229, 268.
 —hydrat 206.
 Campher 267, 268.
 —säure 269, 320.
 Caprinaldehyd 60.
 —säure 66, 115, 116.
 Capronaldehyd 58.
 —säure 110, 114, 115.
 Caprylaldehyd 35, 59.
 —alkohol 35.
 —säure 35, 114, 115.
 Carbazol 218, 286, 397.
 Carnaubasäure 123.
 Carvacrol 242, 243.
 Carvon 270.
 Cassiakölbehen 281.
 Cerotinsäure 123.
 Cetylalkohol 38.
 γ-Säure 360.
 Chavicol 245.
 Chinaldin 411.
 —säure 411, 412.
 Chinalizarin 312.
 Chinhydroneisen 5.
 Chinizarin 304.
 Chinolin 410, 411.
 —säure 407.
 Chinon 285.
 Chitosamin 187.
 Chloracetophenon 3.
 Chloräthyl 17.
 Chloral 54, 137.
 —hydrat 54.
 Chloranil 286.
 α-Chloranthrachinon 355, 357, 362, 363.
 β- — — — 356, 357.
 α- — — — 5-sulfosäure 358.

α -Chloranthrachinon-6-sulfosäure 358.
 β - — — -7- — 362.
 —methyl 12.
 —phenacylester D. 2.
 Chloroform 13.
 Cholin 185, 190.
 Chrysazin 303.
 —säure 311, 343.
 Chrysen 225.
 —chinon 226.
 Chrysophansäure 307.
 Cinchomeronsäure 409.
 Cinchoninsäure 412.
 Cineol 234, 237.
 —säure 237.
 Citraconsäure 143, 144.
 Citral 69, 70.
 Citronellal 69.
 Citronellol 39.
 Citronensäure 131, 132, 133, 135, 156, 158,
 159, 161.
 Citrylidenaceton 72.
 Clevesäuren 381.
 Coffein 414.
 Cresineol 238.
 Croceingelb 353.
 —säure 353.
 α -Crotonsäure 125.
 β - — — 125.
 Cumarin 15, 247.
 —säure 247.
 Cuminol 279.
 Cyanamid 148, 149.
 —säure 146.
 —wasserstoff 99.
 Cyclohexan 208.
 —hexanol 214.
 Cystein 200.
 —säure 200.
 Cystin 9, 199, 200, 201.

 δ -Säure 346, 382.
 Dahlsche Säure 384.
 Daturinsäure 118.
 Decansäure 115.
 Decylaldehyd 60.
 —alkohol 36.
 Desaurin 36.
 Desoxybenzoin 296.
 Dextrose = Glykose.
 Diacetyl 75, 191, 193.
 Diacryl 66.
 Diäthylamin 179, 180, 181.
 —anilin 369.
 —carbinol 33.
 —essigsäure 113.
 —keton 65.
 —malonsäure 137.
 Dibenzalaceton 282, 284.
 Dibenzoylmethan 295.
 Dibenzylketon 283.
 Dibromanethol 246.
 —anthracen 219.
 —chrysen 225.

Dibromdiphenyl 217.
 —eugenol 260.
 —inden 214.
 —isosafrol 249.
 —silvestren 203.
 —stilben 215.
 —styrol 213.
 —terpinolen 204.
 —zimtsäure 315, 319.
 1, 5-Dichloranthrachinon 358, 362, 363.
 1, 6- — — 358, 359, 363.
 1, 7- — — 359, 363.
 1, 8- — — 360, 362, 363.
 2, 6- — — 361, 363.
 2, 7- — — 359, 361, 363.
 Dicyandiamid 148, 149, 191.
 —diamidin 150, 151.
 Dicyclopentadien 213.
 Diformyl 72.
 Dimethylacetonylaceton 203.
 —äthylcarbinol = Amylenhydrat.
 —amin 174, 175, 177.
 —anilin 367, 368.
 —dibenzyl 212.
 —gelb 366.
 —glyoxal 75.
 —malonsäure 136.
 Dinicotinsäure 409.
 Dinitrobenzoesäureester D. 2.
 —benzol 208, 209.
 —dibenzyl 215.
 —fluoren 218.
 —kresol 236.
 —phenetol 25.
 —toluol 209.
 Diosphenol 239.
 Dioxyaceton 43, 78, 79, 135.
 1, 2-Dioxyanthrachinon 302.
 1, 3- — — 304.
 1, 4- — — 305.
 1, 5- — — 305.
 1, 6- — — 302.
 1, 7- — — 303.
 1, 8- — — 303.
 2, 3- — — 306.
 2, 6- — — 303, 306.
 2, 7- — — 306, 307.
 Dioxymaleinsäure 159.
 —naphthalin 5.
 —naphthochinon 300.
 —phenylalanin 9.
 —propionaldehyd 78.
 —stearinsäure 128.
 —weinsäure 171.
 Dipenten 204.
 Diphensäure 326.
 Diphenyl 217.
 —amin 286, 370.
 —methane D. 4.
 Dipicolinsäure 409.
 Diresorcin 265.
 Dodecanal 60.
 Dodecylalkohol 37.
 Dulcitol 46.

ε-Säure 383.
 Eisentannat 5.
 Elaeostearinsäure 129.
 Elaidinreaktion 127.
 —säure 127, 128.
 Emodin 310, 311.
 Erucasäure 121, 129.
 Erythrooxyanthrachinon 300.
 Essigsäure 101, 104, 106, 107.
 —anhydrid 103.
 Estragol 245, 246.
 Eucalyptol 234, 237.
 Eucarvon 271.
 Eugenol 259, 264.
 Eurhodin 221.
 Euxanthon 15.
 Exalgin 367.

 Fenchen 207.
 Fenchon 267, 269.
 Fenchylalkohol 238.
 Fettsäuren, Bleisalze, mikr. Nachw. 7.
 Flavopurpurin 320, 309.
 Fluoranthen 223.
 —chinon 223.
 Fluoren 217.
 Fluorenon 218, 223.
 Formaldehyd 6, 23, 47, 51, 53.
 Frangula-Emodin 310.
 Freundsche Säure 383.
 Fructose 81, 84, 87, 89, 90, 91, 92, 94.
 Fucose 81, 84, 86, 88.
 Fumarsäure 141, 142, 158.
 Furalkohol 388.
 Furancarbonsäure 390.
 Furool 389.

γ-Säure 346.
 Galaktose 81, 84, 87, 88, 90, 92, 93.
 Gallussäure 340.
 Geranial 70.
 Geraniol 41, 229.
 Gluconsäure 172.
 Glucosamin 187.
 Glutaconsäure 142.
 Glutaminsäure 9, 188, 189, 190, 197, 198.
 Glutarsäure 137, 139.
 Glycerin 42, 43.
 —aldehyd 39, 78.
 Glykokoll 9, 188, 190, 193, 198.
 Glykol 42.
 —aldehyd 76.
 —säure 132, 154, 158.
 Glykose 81, 84, 87, 88, 89, 90.
 Glykuronsäure 82, 171.
 Glyoxal 72, 202.
 Glyoxylsäure 167, 315.
 Guajacol 253, 264.
 Guanidin 149.
 —essigsäure 191.
 Guanin 416, 417.
 Guanylharnstoff 150, 151.

 Harnsäure 415.
 —stoff 146, 149.

Hectors Base 153.
 Heliotropin 248, 298.
 Hemimellitsäure 327.
 Heptadecylsäure 118.
 Heptanal 58.
 Heptylalkohol 34.
 —säure 113.
 Hexaäthylentetramin 67.
 —brombenzol 209.
 — —linolensäure 131.
 —chloräthan 18.
 —decylalkohol 38.
 —methylbenzol 286.
 —methylentetramin 48, 51.
 —oxyanthrachinon 313.
 Hexanal 58.
 Hexylalkohol 33.
 —säure 110.
 Hexylenaldehyd 68.
 —säure 68.
 Hippursäure 315.
 Histidin 150, 194, 201, 399.
 Homoanissäure 245.
 Hydrindon 279.
 Hydrochinon 257.
 —zimtsäure 318.
 Hypnon 62, 276.
 Hypoxanthin 417.
 Hystazarin 306.

 Idonsäure 165.
 Idryl 223.
 Indanon 279.
 Inden 214, 216.
 —oxalsäure 215.
 Indigo 396.
 —carmin 366.
 Indirubin 397.
 Indol 286, 393, 394, 395.
 Inosit 265.
 Invertzucker 90.
 Iron 272.
 Isatin 395.
 Isoamylalkohol 5, 31, 32.
 —anethol 245, 246.
 —anthraflavinsäure 306, 307.
 —behensäure 121, 122.
 —bernsteinsäure 136.
 —borneol 207, 229, 230, 268, 269.
 —buttersäure 30, 107, 111.
 —butylalkohol 30.
 — —essigsäure 111.
 —caprolacton 111.
 —capronsäure 111.
 —chinolin 410.
 —cinchomeronsäure 408.
 —crotonsäure 125.
 —dulcit 81, 84, 85.
 —erucasäure 121.
 —eugenol 260, 261.
 —fenchylalkohol 207.
 —myristicin 247.
 —nicotinsäure 406.
 —phthalaldehydtetraacetat 211.
 — —säure 317, 321, 322.

Isopropylacetobuttersäure 239.
 — —glutarsäure 239.
 —pulegol 69.
 —pulegon 69.
 —safrol 249.
 —valeraldehyd 57.
 —valeriansäure 109.
 Istizin 303.
 Itaconsäure 143.
 —anhydrid 143, 145.

Jodacetophenon 3.
 —äthyl 18.
 —antipyryn 398, 399.
 —benzidin 378.
 —diphenylisocyanat 3.
 —methyl 12, 15.
 Jodoform 15, 25.
 Jodphenacylester D. 2.
 Jonon 72, 272.
 α- — 273.
 β- — 273.

Kalkstickstoff 149.
 Ketone, mikr. Nachw. 5.
 Korksäure 138, 139, 140, 141.
 Kreatin 191, 192.
 Kreatinin 191.
 o-Kresol 234, 238, 243.
 m- — 235.
 p- — 236.
 Kresole, mikr. Nachw. 236.
 Kresorcin 264.
 Krystallose 369.

L-Säure 351.
 Lactose 96.
 Lävulinsäure 170.
 Lauge, benzylalkoholische 3, 16.
 —, butylalkoholische 3.
 Laurentsäure 380.
 Laurinaldehyd 60.
 —säure 70, 116.
 Leucin 9, 195, 197, 379.
 —ursäure 196.
 Lignocerinsäure 121, 122, 123.
 Limonen 204.
 Linalool 40, 205, 228, 229.
 Linolsäure 130.
 Linolensäure 131.
 Linusinsäure 131.
 Lutidinsäure 408.
 Lysin 191, 195, 400.
 Lysursäure 195.
 Lyxonsäure 195.
 —lacton 85, 164.
 Lyxose 82, 85.

Maleinsäure 131, 142.
 —anhydrid 159, 225.
 Malonsäure 133.
 Maltose 96.
 Mandelsäure 234.
 Mannit 45.
 Mannonsäure 173.

Mannose 81, 84, 87, 88, 90, 91.
 Margarinsäure 118.
 Melissinsäure 124.
 Mellitsäure 330.
 Mellophansäure 329.
 Menthol 227, 266.
 Menthon 228, 266.
 Mesaconsäure 143.
 Mesityloxyd 68.
 Mesoweinsäure 161.
 Mesoxalsäure 169.
 Metaldehyd 52.
 Metastyrol 213.
 Methan 10.
 Methode von Aschmarin 189.
 — — Baeyer 272.
 — — Benedikt, Cantor 44.
 — — Bennett 69, 71.
 — — Bernhauer, Schön 79.
 — — Blank, Finkenbeiner 49.
 — — Böck, Lock 253, 257.
 — — Boulez 69.
 — — Bucherer 366.
 — — Burgers 71.
 — — Causse 287.
 — — Counciler 82.
 — — Datta, Choudhury 151.
 — — Degener 253, 255.
 — — Dieterich 182.
 — — Dott 19.
 — — Erdmann 388.
 — — Fierz-David 250, 252.
 — — Fischer, Schmitt 24.
 — — Fischler, Boettner 74.
 — — Francis, Hill 265.
 — — François, Seguin 233.
 — — Fyleman 107.
 — — Gardner, Hodgson 253, 256.
 — — Gildemeister, Hoffmann 260.
 — — Giraud 366.
 — — Greifenhagen, König, Scholl 46.
 — — Hanus 281.
 — — Hauser, Herzfeld 10.
 — — Hehner 43.
 — — Henrich 10.
 — — Hesse, Zeitschel 388.
 — — Hirsch 341.
 — — Ilosvay 21.
 — — Kleber 71, 279.
 — — Kolthoff 257.
 — — Koppeschaar 231, 244, 366.
 — — Kremers, Schreiner 242.
 — — Lasserre 31.
 — — Lauer 356, 359, 362.
 — — Legler 50.
 — — Lieb, Zacherl 157.
 — — Lieben, Messinger 62.
 — — Luck 219.
 — — Mascarelli 232.
 — — Maselli 152.
 — — Messinger, Vortmann 231.
 — — Nelson 269.
 — — Neuberg 78.
 — — Obermayer 248.
 — — Okuda 200, 201.

Methode von Palfrey, Sabetay, Sonntag 276.
 — — Palkin 371.
 — — Pence 257.
 — — Perkin, Sewell 356.
 — — Pirak 219.
 — — Ponndorf 6, 56.
 — — Prochazka 250.
 — — Raschig 235.
 — — Ripper 53.
 — — Romijn 49.
 — — Roesler, Glasmann 378.
 — — Rose 100.
 — — Rosenbaum, Walton 105.
 — — Rosenthaler 232, 332.
 — — Ross, Trumbull 21.
 — — Rossmann 1.
 — — Sadtler 281.
 — — Sasaki 389.
 — — Scala 98.
 — — Schwenk, Wanka 397.
 — — Sielisch 220.
 — — Stahre 162.
 — — Staněk 186.
 — — Thoms 260.
 — — Tollens, Lefèvre 172.
 — — Ullmann 351.
 — — Ullmann, Kertész 355.
 — — Vaubel 351.
 — — Vielhaber 100.
 — — Vorländer 48.
 — — Votoček, Potměšil 265.
 — — Willstätter, Schudel 91.
 — — Wolgast 104.
 — — Zeisel, Fanto 43.

Methylacetanilid 367.
 —äthylamin 179.
 — —essigsäure 109.
 — —keton 63.
 —alkohol 5, 23, 25, 62.
 —amin 174, 176, 177.
 —anilin 367, 369.
 —anthracen 218.
 —chlorid 12.
 Methylenchlorid 12.
 Methylfuro 85, 88, 389.
 —glyoxal 73, 78, 80.
 —heptanon 68.
 —hydantoin 191.
 —isopropyllessigsäure 112.
 —isopropylketon 63, 64, 65.
 —jodid 12, 15.
 —malonsäure 136.
 —nitrit 12.
 —nonylketon 66.
 —propyllessigsäure 12.
 —propylketon 64.
 Mikrobecher 5.
 —sublimation 8.
 Milchsäure 62, 99, 102, 131, 135, 154, 159, 168.
 Montansäure 124.
 Muconsäure 145.
 Myristicin 247.
 —aldehyd 247.
 —säure 247.
 Myristinsäure 116, 117.

Naphthalin 215.
 1, 2-Naphthalindicarbonsäure 323.
 1, 4- — — 324.
 1, 5- — — 324.
 1, 6- — — 324.
 1, 7- — — 324.
 1, 8- — — 325.
 2, 3- — — 325.
 2, 6- — — 325.
 2, 7- — — 326.
 1, 2-Naphthalindisulfosäure 345.
 1, 3- — — 345.
 1, 4- — — 345.
 1, 5- — — 346.
 1, 6- — — 346.
 1, 7- — — 347.
 1, 8- — — 347.
 2, 6- — — 347.
 2, 7- — — 347.
 α-Naphthalinsulfosäure 344, 345.
 β- — — 216, 244.
 Naphthalintetracarbonsäure 326.
 1, 3, 5, 7-Naphthalinsulfosäure 349.
 1, 3, 6, 7- — — 349.
 1, 3, 6, 8- — — 350.
 1, 3, 5-Naphthalintrisulfosäure 348.
 1, 3, 6- — — 348.
 1, 4, 5- — — 349.
 2, 3, 6- — — 349.
 Naphthalsäure 325.
 Naphthazarin 300.
 α-Naphthochinon 288, 289.
 β- — — 289.
 α-Naphthoesäure 319.
 β- — — 320.
 α-Naphthol 237, 238, 249, 251.
 β- — — 237, 250, 251.
 — — disulfosäure 353, 354.
 α- — — 2-sulfosäure 350.
 — — 4- — — 350.
 — — 5- — — 351.
 — — 7- — — 351.
 — — 8- — — 352.
 β- — — 6- — — 352.
 — — 7- — — 353.
 — — 8- — — 353.
 α- — — trisulfosäure 354.
 α-Naphthylamin 373.
 β- — — 374.
 Nerol 41.
 Nicotinsäure 405.
 Nitrobenzhydrazidlösungen D. 6.
 — benzoessäureester D. 6.
 — benzolsulfamide D. 8.
 — benzylester D. 2.
 — — phthalsäureester D. 2.
 — phenylhydrazinlösung D. 6.
 — — urethane D. 4.
 — phthalimid 1.
 Nitrolamine D. 9.
 Nitrosochloride D. 9.
 Nonylaldehyd 59.
 — alkohol 35.
 — säure 115.

- Octylaldehyd 59.
 — alkohol 34.
 — säure 114.
 Ölsäure 126, 128, 130.
 Önanthol 58.
 Önanthsäure 113.
 Opiansäure 342.
 Orcin 258.
 Ornithin 190.
 Oxalsäure 131, 135.
 Oxyaceton 77.
 α -Oxyanthrachinon 300.
 β - — — 300.
 — anthrarufin 309.
 o- — benzaldehyd 291, 332.
 m- — — 294.
 p- — — 294.
 o- — benzoessäure 314, 331, 333, 364.
 m- — — 333.
 p- — — 333.
 — benzylalkohol 332.
 — chryszazin 310.
 — dihydrocarvon 228.
 — fenchensäure 207.
 2-Oxynaphthoesäure-1 334.
 3- — — -1 335.
 4- — — -1 335.
 5- — — -1 335.
 6- — — -1 336.
 7- — — -1 336.
 8- — — -1 336.
 1- — — -2 337.
 3- — — -2 337.
 4- — — -2 338.
 5- — — -2 338.
 6- — — -2 338.
 7- — — -2 339.
 8- — — -2 339.

 Palmitinsäure 117, 119, 120, 121, 126, 128.
 Paraffin 219.
 Paraformaldehyd 47.
 Paraldehyd 52.
 Pelargonaldehyd 59.
 —säure 45.
 Pentabromaceton 162, 163.
 — — äthylbenzol 215.
 — — isosafrol 249.
 — — safrol 249.
 — chloräthan 17.
 — decylalkohol 37.
 — methyldiamin 184, 185.
 Perylen 226.
 —chinon 226.
 Petroleum 209.
 Phenacetin 367, 399.
 Phenacetyler D. 2.
 Phenanthren 218, 220.
 —chinon 221.
 Phenanthridin 219.
 Phenol 230.
 Phenylacetaldehyd 212, 277.
 —äthylalkohol 240.
 —alanin 9.

 o-Phenylendiamin 375.
 m- — — 376.
 p- — — 377.
 Phenyllessigsäure 134, 316, 318.
 —hydrazin 386.
 —phenacylester D. 4.
 —senfölderivate D. 8.
 Phloroglucin 262, 264.
 Phthalaldehydsäure 341.
 —tetraacetat 210.
 Phthalazon 341.
 Phthalsäure 317, 321, 323, 327.
 Phytol 40.
 α -Picolin 402.
 β - — — 403.
 γ - — — 403.
 Picolinsäure 404.
 Pikrinsäure 233.
 Pimelinsäure 137, 138.
 Pinakolin 43.
 Pinakon 42.
 α -Pinen 205, 258.
 β - — — 205, 268.
 Pinonsäure 205.
 Piperidin 404.
 Piperonal 248, 298.
 Polyoxymethylen 47.
 Prehnitsäure 328.
 Prolin 189, 198, 392.
 Propan 11, 16.
 Propionaldehyd 55.
 —säure 102, 103, 105, 107.
 Propylalkohol 5, 27.
 Propylen 16.
 Protocatechualdehyd 296.
 —säure 102, 103, 105, 107.
 Pseudojonon 72.
 Pulegon 271.
 Purpurin 304, 308.
 Purpuroxanthin 304.
 Putrescin 184, 185.
 Pyramidon 399.
 Pyrazolin 67.
 Pyren 244, 225.
 —chinon 224.
 Pyridin 400.
 Pyrogallol 237, 262.
 —mellitsäure 329.
 Pyrrol 286, 391.
 Pyrrolidincarbonsäure 189, 198, 392.
 Pyrrolidoncarbonsäure 198.

Quaternäre Ammoniumverbindungen mit To-
luolsulfosäureester 8.

R-Säure 353, 354.
 o-Disulfosäure 356, 357.
 Reagens von Ilosvay 21.
 — — Jorrissen 259.
 — — Mayer 177.
 — — Mecke 9.
 — — Raudnitz 5.
 — — Werner 9, 193.
 Reaktion von Bertrand 83.
 — — Denigès 158.

- Reaktion von Doughty 9.
 — — Fenton 146, 147.
 — — Frommer 61.
 — — Haas 315.
 — — Hinsberg 375.
 — — Ihl 94.
 — — Ilosvay 21.
 — — Knoop 400.
 — — Lieben 61.
 — — Lippich 196.
 — — Lüdy 147.
 — — V. Meyer, Laubenheimer 221.
 — — Mecke 9.
 — — Mohler, Grossfeld 314.
 — — Montignie 393.
 — — Pentzold 61.
 — — Rhode 395, 396.
 — — Rimini, Schryver 48.
 — — Ruzicka 373.
 — — Sacher 131.
 — — Taylor 145.
 — — Waser, Brauchli 192.
 — — Witt 221.
 Resazurin 255.
 Resorcin 237, 254, 264.
 Reten 222.
 — chinon 222.
 Rhamnonsäure 174.
 Rhamnose 81, 84, 85, 92.
 Rhein 311, 343.
 Rheumodin 310.
 Rhodeose 87.
 Rhodinal 69.
 Rhodizonsäure 265.
 Ribose 82.
 Ricinelaidsäure 158.
 Ricinolsäure 157.
 Rohrzucker = Saccharose.
 Rufigallussäure 313.
 Sabinaketon 206.
 Sabinen 206.
 — säure 206.
 Saccharin 364.
 Saccharose 91, 95, 97, 364.
 Säure IV 385.
 Safrol 248, 264.
 Salicylaldehyd 291, 332.
 — säure 314, 331, 364.
 Saligenin 259, 332.
 Santalal 244.
 Santalol 244.
 Sarkosin 188.
 Sativinsäure 130.
 Schaeffersäure 352, 354, 366, 374.
 Schleimsäure 81, 90, 93, 166.
 Schwefelkohlenstoff 152.
 Sebacinsäure 141.
 Sek. n-Amylalkohol 32.
 — i- — 32.
 — Butylalkohol 29.
 Semicarbazid 151.
 Senföl 182.
 Serin 199.
 Silbersalz 356, 357.
 Silvestren 202.
 Silveterpin 203.
 Skatol 55, 394, 395.
 Sobrerol 205.
 Solästhesin 12.
 Sorbit 45.
 Sorbose 95.
 Stärkelösung 157.
 Stearinsäure 117, 118, 119, 121, 126, 128.
 Stearylalkohol 38.
 Stilben 215.
 Styrol 218, 240.
 Sulfobenzoesäure 364.
 — harnstoff 152.
 — phenolphthalein 364.
 9-Säure 381.
 Tannin 340, 341.
 Tartrazin 171.
 Taurin 202.
 Terephthalaldehydtetraacetat 212.
 — säure 212, 318, 321, 322.
 Terpinen 203, 206.
 Terpeneol 206, 228, 229.
 Terpinhydrat 228.
 Terpinolenerythrit 203.
 Tert. Amylalkohol 33.
 — Butylalkohol 30.
 — — carbinol 32.
 Tetrabromanethol 246.
 — — cyclohexadienon 231, 232.
 — — dipenten 204.
 — — diphenylamin 370.
 — — eläostearinsäure 129.
 — — estragol 245.
 — — geraniol 41.
 — — limonen 204.
 — — linolsäure 130.
 — — nerol 4.
 — — orcin 258.
 — — phenol 231.
 — — resorcin 255.
 — — silvestren 203.
 — — xylol 210, 211, 212.
 Tetrachloräthan 17.
 — — kohlenstoff 13, 14.
 Tetradecylalkohol 37.
 — hydrochinolin 410.
 — isochinolin 410.
 — jodpyrrol 391.
 Tetrakosansäure 122.
 — methylammoniumhydroxyd 178.
 — methyldiamin 184, 185.
 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon 312.
 1, 3, 5, 7- — 312.
 1, 4, 5, 8- — 312.
 Theobromin 413, 414.
 Theophyllin 414.
 Thioglykolsäurereaktion 201.
 Thiophen 390.
 Thiophenylketotetrahydrochinazolin 387.
 Thujadicarbonsäure 206.
 Thujon 267.
 Thymochinon 287.
 Thymol 237, 242, 243, 264.

- Tiglinsäure 125, 126.
 Tobiassäure 379.
 Toluchinon 287.
 o-Toluidin 365, 370, 371, 372, 373.
 m- — 371, 372.
 p- — 365, 371, 372.
 Toluidine 366, 371.
 Toluol 208, 209.
 —sulfosäuremethylester 8.
 Toluphenanthrazin 221.
 o-Toluylaldehyd 277.
 m- — 278.
 p- — 278.
 o-Toluylsäure 210, 317.
 m- — 211, 317.
 p- — 212, 317.
 p-Toluylsäureamid 210.
 Tolylsenfölderivate 8.
 Traubensäure 160, 161.
 —zucker = Glykose.
 —äthylamin 177, 181.
 Triaminophenol 233.
 —bromisofafrol 249.
 —carballylsäure 144.
 —cosancarbonsäure 122.
 —cycloecsantalsäure 245.
 —cyclosantalal 245.
 —gonellin 406.
 —jodphenol 231.
 —jodresorcin 256.
 —mellitsäure 327.
 —methylamin 174, 176, 177, 178, 186.
 —methylen 33.
 Trinitroäthylbenzol 212.
 — — benzoessäure 234.
 — — guajacol 254.
 — — isoeugenol 261.
 — — kresol 236.
 — — orcin 258.
 — — resorcin 255.
 — — thujon 267.
 — — triphenylcarbinol 225.
 1, 2, 3-Trioxyanthrachinon 308.
 1, 2, 4- — 304, 308.
 1, 2, 5-Trioxyanthrachinon 309.
 1, 2, 6- — 302, 309.
 1, 2, 7- — 302, 310.
 1, 2, 8- — 310.
 Triphenylcarbinol 225.
 — — methan 224.
 Tryptophan 189, 198, 201, 395.
 Tyrosin 9, 201, 379.

 Undecylalkohol 36.
 —säure 115.
 Undecylensäure 126.
 Uraninsäurereaktion 196.
 Urethan 146.
 Urotropin 48, 51.

 Valeraldehyd 57.
 Valeriansäure 31, 108.
 Valin 8, 193, 194.
 Vanillin 248, 297, 298, 367.

 Weinsäure 33, 131, 132, 135, 159, 161, 162,
 163.
 —stein 159, 160.

 Xanthogensäure 153.
 As. o-Xylenol 240.
 Vic. m-Xylenol 241.
 Symm. m-Xylenol 241.
 m-Xylenol 241.
 p-Xylenol 241.
 o-Xylol 210, 211, 312.
 m- — 210, 211, 213.
 p- — 210, 212, 213.
 o- — sulfosäure 210.
 m- — — 211.
 p- — — 212.
 Xylonsäure 83, 164.
 Xylose 81, 82, 83.

 Zimtaldehyd 280.
 —säure 315, 318.
 Zuckersäure 90, 165, 166.

Als erster Band des „**Lehrbuches der organisch-chemischen Methodik**“
von Professor Dr. Hans Meyer, Prag, erschien:

Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Fünfte, umgearbeitete Auflage. Mit 180 Abbildungen im Text.
XX, 709 Seiten. 1931. RM 48.—; gebunden RM 51.—*

In verhältnismäßig kurzer Zeit hat sich der „Meyer“ als unentbehrlicher Ratgeber so viel Freunde erworben, daß er heute in fast jedem organisch-chemischen Laboratorium zu finden ist. Auch in der neuen Auflage hat der Verfasser wiederum mit großem Geschick diejenigen Verfahren ausgewählt, die der Organiker tatsächlich anzuwenden pflegt. Da auch die neuesten Methoden und Reaktionen, die sich gut bewährt haben, berücksichtigt worden sind, dürfte das völlig neu bearbeitete Werk dem heutigen Stand organisch-chemischer Methodik in vorbildlicher Weise entsprechen . . .

„*Berichte über die gesamte Physiologie.*“

Die Maßanalyse. Von Dr. I. M. Kolthoff, o. Professor für Analytische Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis, USA. Unter Mitwirkung von Dr.-Ing. H. Menzel, a. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden. Erster Teil: **Die theoretischen Grundlagen der Maßanalyse.** Zweite Auflage. Mit 20 Abbildungen. XIII, 277 Seiten. 1930. RM 13.80; gebunden RM 15.—*
Zweiter Teil: **Die Praxis der Maßanalyse.** Zweite Auflage. Mit 21 Abbildungen. XI, 612 Seiten. 1931. RM 28.—; gebunden RM 29.40

Die kolorimetrische und potentiometrische p_H -Bestimmung. Die Anfangsgründe der elektrometrischen Titrationsen. Von Dr. I. M. Kolthoff, o. Professor der Analytischen Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis, USA. Autorisierte Übertragung ins Deutsche von Dipl.-Ing. Oskar Schmitt, Technische Hochschule Dresden. Mit 36 Abbildungen. IX, 146 Seiten. 1932. RM 9.60

Die quantitative organische Mikroanalyse. Von Dr. med. und Dr. phil. h. c. Fritz Pregl, o. ö. Professor der Medizinischen Chemie und Vorstand des Medizinisch-Chemischen Instituts an der Universität Graz, korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien. Dritte, durchgesehene, wesentlich vermehrte und zum Teil umgearbeitete Auflage. Mit 51 Textabbildungen. XII, 256 Seiten. 1930. Gebunden RM 19.80*

Lehrbuch der Mikrochemie. Von Dr. phil. h. c., Dr.-Ing. e. h. Friedrich Emich, o. Professor an der Technischen Hochschule Graz, w. Mitglied der Akademie der Wissenschaften Wien. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 83 Textabbildungen. XII, 274 Seiten. 1926. RM 16.50; gebunden RM 18.60*

Ⓜ **Handbuch der Pflanzenanalyse.** Herausgegeben von Professor Dr. Gustav Klein, ehem. o. Professor an der Universität Wien, jetzt Leiter des Biologischen Laboratoriums Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., ord. Honorarprofessor an der Universität Heidelberg.

Erster Band: **Allgemeine Methoden der Pflanzenanalyse.** Mit 323 Abbildungen. XII, 627 Seiten. 1931. RM 66.—; gebunden RM 69.—

Zweiter Band: **Spezielle Analyse I: Anorganische Stoffe. Organische Stoffe I.** Mit 164 Abbildungen. XI, 973 Seiten. 1932. RM 96.—; gebunden RM 99.—

Dritter Band: **Spezielle Analyse II: Organische Stoffe II.** Mit 67 Abbildungen. XIX, 1613 Seiten. 1932.

In 2 Teilen. Beide Teile zusammen RM 162.—; gebunden RM 168.—

Vierter Band: **Spezielle Analyse III: Organische Stoffe III.** Besondere Methoden. Tabellen. Mit etwa 100 Textabbildungen. Etwa 1520 Seiten. Erscheint im Juni 1933.

* Auf die Preise der vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher des Verlages Julius Springer-Berlin wird ein Nachlaß von 10% gewährt. Ⓜ Verlag von Julius Springer-Wien.

Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Kautschuk und Cellulose. Von Dr. phil. **Hermann Staudinger**, o. Professor, Direktor des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. Mit 113 Abbildungen. XV, 540 Seiten. 1932. RM 49.60

Physik und Chemie der Cellulose. Von Prof. Dr. **H. Mark**, Ludwigs-hafen. („Technologie der Textilfasern“, Band I, erster Teil, herausgegeben von Prof. Dr. R. O. Herzog, Berlin-Dahlem.) Mit 145 Textabbildungen. XV, 330 Seiten. 1932. Gebunden RM 45.—

Die Cellulose. Die Celluloseverbindungen und ihre technische Anwendung. Plastische Massen. Von **L. Clément** und **C. Rivière**, Ingenieur-Chemiker. Deutsche Bearbeitung von Dr. Kurt Bratring. Mit 65 Textabbildungen. XVI, 275 Seiten. 1923. Gebunden RM 13.50*

Die Polysaccharide. Von **Hans Pringsheim**. Dritte, vollständig veränderte Auflage. Mit 8 Abbildungen. IX, 393 Seiten. 1931. RM 25.—; gebunden RM 26.80*

Tannin, Cellulose, Lignin. Von Dr. **K. Freudenberg**, o. Professor an der Universität Heidelberg. Zugleich zweite Auflage der „Chemie der natürlichen Gerbstoffe“. Mit 14 Abbildungen. Etwa 160 Seiten. Erscheint im Juni 1933. Etwa RM 8.80

Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Sieben Abhandlungen. Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München. Von **Richard Willstätter** und **Arthur Stoll**. Mit 16 Textfiguren und einer Tafel. VIII, 448 Seiten. 1918. RM 20.—*

Die oxydativen Gärungen. Von Dr. **K. Bernhauer**, Privatdozent an der Deutschen Universität in Prag, Leiter der biochemischen Abteilung des chemischen Laboratoriums. VIII, 196 Seiten. 1932. RM 16.80; gebunden RM 18.—

Grundzüge der Chemie und Biochemie der Zuckerarten. Von **Konrad Bernhauer**, Privatdozent an der Deutschen Universität in Prag und Leiter der Biochemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums. Mit 4 Abbildungen. XI, 365 Seiten. 1933. RM 32.—; gebunden RM 33.80

Tabellen der Zucker und ihrer Derivate. Von **Hans Vogel**, Ingenieur-Chemiker, Assistent an der Universität Genf, und **Alfred Georg**, Dr. ès. sc., Assistent und Privatdozent an der Universität Genf. XI, 663 Seiten. 1931. RM 120.—; gebunden RM 126.—*

* Auf die Preise der vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher wird ein Nachlaß von 10% gewährt.