

nicht wahrscheinlich. Die Basen, die unter Mitwirkung tertiärer aromatischer Amine entstehen, dienen zur Darstellung einer grossen Anzahl von früher nicht zugänglichen Diphenylmethanderivaten, in die sie durch Erhitzen mit den Chlorhydraten anderer Amine übergehen.

Lässt man auf Anhydroformaldehydverbindungen, bei denen die p-Stelle zur aminobenzylirten Aminogruppe besetzt ist, solche Amine einwirken, bei denen die p-Stellung zur Aminogruppe gleichfalls nicht frei ist<sup>4)</sup>, so erhält man Homologe des o-Aminobenzylanilins, die dann durch weitere Behandlung mit Chlorhydraten aromatischer primärer Basen die Darstellung von Derivaten des o-p-Diaminodiphenylmethans ermöglichen.

Im Nachstehenden will ich einige ausführlichere Mittheilungen über die Darstellung der von mir gemeinschaftlich mit Dr. Armin Fischer<sup>5)</sup> beschriebenen Körper geben.

p-Aminobenzylanilin. Nach mehreren Darstellungen erwies sich folgendes Verfahren als vortheilhaft: 200 g Anilin werden mit 28 g Formaldehyd (40 Proc.) solange stehen gelassen, bis das Wasser vom Öl sich deutlich geschieden hat, was nach etwa 24 Stunden der Fall ist. Das Öl, welches eine Lösung von Anhydroformaldehydanilin in Anilin vorstellt, wird vom Wasser abgetrennt und es werden dann mittels eines Rührwerkes 100 g feingepulvertes salzaures Anilin allmählich eingerührt, wobei man durch Kühlung Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 15° steigt. Die anfangs zähflüssige gelbe Masse wird krystallinisch. Das Reactionsproduct wird dann mit verdünnter Natronlauge behandelt und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen, wobei das p-Aminobenzylanilin als zähflüssige, nicht krystallisirbare Masse zurückbleibt. Die Eigenschaften des auf diesem Wege gewonnenen p-Aminobenzylanilins haben Paal & Sprenger beschrieben<sup>6)</sup>.

p-Amino-m-xylyl-p-toluidin:  
 $\text{CH}_3^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}^1 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^3 \text{NH}_2^4$

In ein Gemisch von 200 g p-Toluidin, 150 g o-Toluidin und 143 g salzaurem p-Toluidin wurden bei gewöhnlicher Temperatur 60 g Anhydroformaldehyd-p-toluidin<sup>7)</sup> allmählich eingerührt. Es erfolgte Gelbfärbung, dann

<sup>4)</sup> D.R.P. 105 797 (Farbwerke Höchst).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. XXXII, S. 2586.

<sup>6)</sup> Berl. Ber. XXX, S. 70.

<sup>7)</sup> Das Anhydroformaldehyd-p-toluidin wird am besten dargestellt, wenn man p-Toluidin in kaltem Alkohol löst und die entsprechende Menge Formaldehyd (40 Proc.) zufügt; der gewünschte Körper fällt nach kurzem Stehen in schön weissen Krystallmassen aus.

Braunfärbung. Die anfangs breiige Masse wurde alsbald ölig. Nach 48 stündigem Rühren wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf der Überschuss an o- und p-Toluidin überdestillirt. Das zurückbleibende Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und hierauf der Äther abgedunstet. Nach längerem Stehen wurde der Rückstand fest, und erhält man die neue Base durch Krystallisation aus Alkohol.

p-Diäthyl-aminobenzyl-p-toluidin:  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{NH}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)^4$

In analoger Weise wie den Dimethylkörper<sup>8)</sup> erhält man diese Base durch Einröhren von 60 g Anhydroformaldehyd-p-toluidin in eine Mischung von 300 g Diäthylanilin und 143 g salzaurem p-Toluidin bei 20°. Die so erhaltene Substanz, die trotz langem Stehen auf Eis nicht fest wurde, konnte durch Ausschütteln mit Äther und Abdunsten desselben endlich doch fest erhalten werden und bildet nach weiterer Krystallisation aus Alkohol schöne weisse Prismen, die beim Erhitzen im Capillarrohre bei 59—60° schmelzen.

o-Amino-m-xylyl-p-toluidin:  
 $(\text{NH}_2)^6(\text{CH}_3)^3 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{NH}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)^4$

107 g p-Toluidin, 50 g salzaures p-Toluidin und 22 g Anhydroformaldehydanilin wurden in 33 g Nitrobenzol eingetragen und verrührt. Das Nitrobenzol dient nur zur Verflüssigung und kann durch andere indifferente Flüssigkeiten ersetzt werden. Nach ca. 48 Stunden wurde alkalisch gemacht und das Nitrobenzol und das überschüssige p-Toluidin im Wasserdampfstrom übergetrieben. Als Rückstand verblieb ein beim Erkalten festwerdendes Öl. Die Base krystallisiert aus heissem Weingeist in Form schöner weisser Blättchen vom Schmelzpunkte 87°.

Wien, Januar 1901.

### Eine neue Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Chinarinden.

Von B. A. van Ketel, Amsterdam.

Die Methoden zur Bestimmung der Alkalioide in den Chinarinden sind sämmtlich bestrebt, eine möglichst schnelle, vollständige und wenig kostspielige Extraction der Rinden herbeizuführen. Die Gruppierung dieser Methoden führt zu den Kalk-, Säure- und Ammoniakmethoden, welche von Swaving in seiner interessanten Inaugural-Dissertation (Erlangen 1885) besprochen und kritisch geprüft sind.

<sup>8)</sup> Cohn u. Fischer, Berl. Ber. XXXIII, 2590.

Besonders die Ammoniakmethode, die zuerst von Prollijs gefunden und von Biel, de Vrij, Habensack, Keller, Ekroos u. A. modifizirt worden ist und welche mit einigen Abänderungen grundsätzlich im neuen deutschen Arzneibuch aufgenommen ist, hat sich bis jetzt nach vielen Forschern für Cinchonarinden für pharmaceutischen Bedarf ziemlich gut bewährt. Diese Methode und ihre Modificationen bestehen darin, dass eine bestimmte Menge des feinen Rindenpulvers in gut verschliessbaren Flaschen mit Mischungen von Alkohol, Chloroform und Ammoniak; Alkohol, Äther und Ammoniak; Chloroform, Äther und Ammoniak oder Natronlauge während kürzerer oder längerer Zeit ausgeschüttelt und aliquote Theile der klaren abgegossenen oder filtrirten Flüssigkeiten abdestillirt oder mit verdünnten, in Wasser gelösten Säuren ausgeschüttelt und deren Alkaloidmenge gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt wird. Gerade der Umstand, dass es schwer fallen würde, in warmen Sommerzeiten oder in den Tropen bei so leichter Verdampfung von Äther oder Chloroform aliquote Theile abzuwägen oder selbst im gut bedeckten Trichter zu filtriren, und der Umstand, dass eine Bestimmung, z. B. nach dem Arzneibuch, einen halben Tag in Anspruch nimmt, und die Mischungen von Alkohol mit Äther oder von Äther mit Chloroform nie benutzt werden können, also verloren gehen und deshalb kostspielig sind, hat mich veranlaßt zu untersuchen, ob nicht eine genaue, eine kurze Zeit erfordernde Methode zu finden wäre, welche alle diese Umstände beseitigt.

Die von mir ausgearbeitete Methode besteht darin, dass eine combinirte Kalk-Ammoniak-Äthermethode angewendet wird. Die genaue Beschreibung dieses Verfahrens, so wie es sich nach mannigfaltigen Untersuchungen bewährt hat, möge in den folgenden Zeilen erfolgen. 4 g des feinen<sup>1)</sup> getrockneten Rindenpulvers werden in einem Mörser mit 2 g Kalkhydrat so lange gemischt, bis die weissen Kalktheilchen unsichtbar sind; dann wird eine genügende Menge Ammoniak (4½ bis 5 ccm) in kleinen Portionen hinzugefügt und so lange gerührt, bis das Pulver ganz davon durchzogen ist.

Hierauf wird das Pulver aus dem Mörser genommen und in einem Erlenmeyer-Kolben von ± 300 ccm Inhalt mit 100 ccm Äther übergossen, nachdem zuerst Mörser und Pistill mit 25 ccm Äther abgespült sind. Nun wird der Kolben mit Rückflusskühler auf ein Wasserbad gebracht und der Äther während

einer halben Stunde gekocht und darauf geachtet, dass das Pulver fortwährend in „tanzender“ Bewegung bleibt.

Nach Abkühlung im kalten Wasser während 3—5 Minuten wird die ätherische Alkaloidlösung in einem kleinen Trichter, durch einen lose angedrückten Wattepropfen filtrirt. Der Trichter befindet sich auf einem Scheidetrichter von ± 500 ccm Inhalt, worin die filtrirte Alkaloidlösung aufgefangen wird. Der Inhalt des Kolbens wird ebenso in den Trichter gebracht und Kolben und Pulver mit 80 ccm Äther ausgewaschen. Schliesslich wird das Pulver mit dem Finger vorsichtig angedrückt, damit der grösste Theil des gebrauchten Äthers gewonnen werden kann. Die ätherische Lösung wird mit 10 ccm einer verdünnten Salzsäure von 10 Proc. während 3 Minuten kräftig ausgeschüttelt und nach 5 Minuten Ruhe die schwach gefärbte Alkaloidlösung gesammelt. Nach Hin- und Herbewegen des Scheidetrichters werden die an der Wand desselben haftenden kleinen Tropfen der Alkaloidlösung gesammelt und nach einigen Minuten ablaufen gelassen. Das Ausschütteln wird nunmehr mit 5 ccm Wasser wiederholt. Der gebrauchte Äther wird in einer Flasche aufbewahrt und kann nach dem Trocknen über Stückchen Chlorcalcium rectifizirt und für denselben Zweck später benutzt werden.

Die salzaure Alkaloidmenge wird nun in den Scheidetrichter zurückgegossen, 70 ccm Äther hinzugefügt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Alkalioide ausgeschüttelt. Nach ruhigem Stehen während 5 Minuten lässt man die alkalische Flüssigkeit ablaufen, schüttelt den Scheidetrichter hin und her, entfernt die nachkommenden Tropfen und giesst den mit 2 ccm Wasser gereinigten Äther in einen vorher gewogenen trockenen kleinen Kolben von ± 150 ccm Inhalt. Dieselbe Manipulation wird mit 50 ccm Äther wiederholt.

Der Äther wird im Wasserbade abdestillirt<sup>2)</sup> und das Kölbchen während 1½ Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet und nach Abkühlung gewogen.

Meine Methode eignet sich zur Untersuchung aller Drogen, deren Alkalioide in Äther löslich und nicht flüchtig sind; sie eignet sich jedoch aus verschiedenen Gründen nicht zur Werthbestimmung von Chinarinden für den Grosshandel.

Die vielen Methoden zur Bestimmung des

<sup>2)</sup> Es sei bezüglich des bisweilen lästigen Stossens des wasserhaltigen Äthers darauf aufmerksam gemacht, dass ein mit dem Kölbchen gewogenes kleines Stückchen Bimstein dieses Übel leicht beseitigt.

<sup>1)</sup> Im Sinne des deutschen Arzneibuches.

Alkaloidgehaltes in Chinarinden, welche nach 1885<sup>3)</sup> in verschiedenen Zeitschriften erschienen sind, sowie die Behandlung einzelner

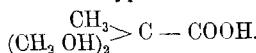
Probleme, die sich an meine Methode anschliessen, behalte ich mir vor in einer ausführlichen Abhandlung später mitzutheilen.

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-Naturw. Classe. Vom 7. März 1901.**

Prof. Lieben überreicht zwei Arbeiten aus seinem Laboratorium: 1. Über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze von Oxsäuren, von Herzog und Leiser. Während bei den Fettsäuren die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze derart verläuft, dass z. B. aus essigsaurem Silber durch Jod Essigsäuremethylester gebildet wird, wie Simonini beobachtet hatte, wurde für Oxsäuren ein abweichender Verlauf der Reaction festgestellt. Es bilden sich hierbei neben Kohlensäure und der freien Säure Aldehyde, beziehungsweise Ketone. So entsteht aus milchsaurem Silber mit Jod Acetaldehyd, aus glycolsaurem Silber Formaldehyd, aus mandelsaurem Silber Benzaldehyd, aus oxyisobuttersaurem Silber Aceton, auf glycerinsaurem Silber Formaldehyd.

2. Über die Condensation von Propionaldehyd und Formaldehyd von Koch und Zerner. Durch Condensation von zwei Mol. Formaldehyd mit einem Mol. Propionaldehyd mittels Potaschelösung entsteht ein Aldol  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHO}$ , welches durch Reduction das sogenannte Pentaglycerin  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  liefert. Mit alkoholischem Kali behandelt, gibt das Aldol das Pentaglycerin und zugleich eine Dioxypivalinsäure:



Verwendet man bei der Condensation mehr Propionaldehyd, so entsteht dasselbe Aldol oder ein solches, das aus der Wechselwirkung von Propionaldol und Formaldehyd hervorgeht. Der letztere Körper liefert bei der Reduction einen dreiwerthigen Alkohol.

F. K.

**Sitzung der Chemisch-Physikalischen Gesellschaft in Wien. Vom 12. März 1901.**

Hofrat Lieben widmet dem verstorbenen Mitgliede Prof. Natterer einen Nachruf und schildert in eingehender Weise die wissenschaftliche Thätigkeit des Verblichenen. — Hierauf folgt der Vortrag von Prof. Wegscheider: Über den Einfluss des Volumens auf die Reactionsgeschwindigkeit. Gewöhnlich bezeichnet man als Reactionsgeschwindigkeit die Veränderung der Concentration, bezogen auf die Zeiteinheit, was so lange richtig ist, als während der Reaction keine wesentlichen Volumänderungen eintreten. Bei Reactionen fester und flüssiger Körper, sowie bei Gasreactionen bei constantem Volumen ist diese Formulirung richtig, indem hier eine Änderung der Concentration nur durch das Verschwinden oder die Bildung eines Bestandtheiles hervorgerufen werden kann. Bei jenen Gasreactionen hingegen, bei welchen das Volumen sich ändert, — und die in der Natur und in der Technik vorkommenden Gasreactionen gehören in der Regel in diese Kategorie — muss dieser Umstand bei der Aufstellung der Gleichungen für die Reactionsgeschwindigkeit berücksichtigt werden. Auf Grund der kinetischen Gastheorie lassen sich für Gasreactionen bei veränderlichem Volumen die Gleichungen entwickeln und aus diesen Gleichungen kann der Einfluss des Volumens auf die Geschwindigkeit der Reaction berechnet werden. Die Richtigkeit der gemachten Annahmen wird dadurch erwiesen, dass die Zahlen, welche seinerzeit Bodenstein für die Geschwindigkeit der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser erhalten hatte, und welche mit den von ihm aufgestellten Formeln nicht sonderlich stimmten, mit den vom Vortragenden entwickelten Gleichungen in weit besserer Übereinstimmung stehen.

F. K.

## Referate.

### Technische Chemie.

**J. Jedlicka.** Wie hoch soll der Dampf überhitzt werden, um einen minimalen Dampf- und Heizmaterialverbrauch bei den Dampfmaschinen zu erzielen. (Oesterr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen 48, 644, 656, 674.)

Der Speisewasserverbrauch einer mit gesättigtem Dampfe gespeisten Dampfmaschine setzt sich, wie dies Hrabák in seinem „Hülfsbuch für Dampfmaschinentechniker“ angenommen hat, aus folgenden Theilen zusammen: 1. Aus dem nutzbaren Dampfverbrauche. 2. Aus den Verlusten innerhalb der Dampfmaschine, welche zweierlei

Art sind: a) der Abkühlungsverlust, dessen Ursache die Abkühlung des Kesseldampfes durch die kälteren Cylinderwände ist, was eine theilweise Condensation des Admissionsdampfes zur Folge hat, b) der Dampflässigkeitsverlust, welcher durch die Undichtigkeit des Kolbens, der Steuerorgane, Stopfbüchsen etc. verursacht ist. 3. Aus dem Verluste in der Rohrleitung zwischen Dampfkessel und Maschine, welcher wieder als aus dem a) Abkühlungsverluste und b) dem Dampflässigkeitsverluste zusammengesetzt angenommen wird. Ein minimaler Dampfverbrauch würde erzielt, wenn keine Verluste vorkämen, d. h. wenn der summarische Dampfconsum nur aus dem nutzbaren Dampfverbrauche bestände.

Verf. bespricht die Ursachen und die Grösse

<sup>3)</sup> Inaugural-Dissertation von Swaving 1885.