

tritt. Diese Reaktion hängt aller Wahrscheinlichkeit nach zusammen mit dem Gehalt der Wolle an einem halbflüssigen Körper, der zwischen den Schuppen des Wollhaares eingelagert ist. Dieser Stoff wird bekanntlich durch stärkere Alkalien aus der Wolle entfernt, weshalb mit diesen behandelte Wolle die Reaktion nicht mehr zeigt. Obgleich nun Naumann⁶⁾ vor einiger Zeit mitgeteilt hat, daß Wolle, die die Fähigkeit zur Allwördenschen Reaktion eingebüßt hatte, nicht ohne weiteres einen Rückgang der Dehnbarkeit und der ebenfalls mit den plastischen Eigenschaften der Wolle zusammenhängenden Walkfähigkeit zeigte, so ist doch die Vermutung berechtigt, daß die Anwesenheit der halbflüssigen Substanz in der Wolle, von Naumann „Elastikum“ genannt, mit diesen textiltechnisch so wichtigen und für die Wolle charakteristischen Eigenschaften in Zusammenhang steht, zumal Naumann selbst seine Ergebnisse als vorläufige und erneuter Prüfung bedürftig bezeichnete. Da auch die Schweißwolle den Verlust der Allwördenschen Reaktion zeigt, so ist jedenfalls zu vermuten, daß das refaktere Verhalten der Wollhaarspitzen gegen die Chlorreaktion darauf zurückzuführen ist, daß die Spitzen der Wollhaare auf dem Vlies des Schafes naturgemäß dem Licht viel stärker ausgesetzt sind und auf diese Weise die Fähigkeit, mit Chlorwasser zu reagieren, einbüßen.

Andersartig wie die Wolle verhalten sich die aus Cellulose bestehenden Textilfasern. Schon Turner und Vignon⁷⁾ haben festgestellt, daß die Leinenfaser gegen kurzwellige, ultraviolette Strahlen sehr empfindlich ist, daß jedoch schon das Absichern mit einer Glasplatte genügt, um die Lichtwirkung aufzuheben. Ob langwellige Strahlen, insbesondere das die Dunstatmosphäre durchdringende Sonnenlicht, nun überhaupt noch eine beachtenswerte, schädliche Wirkung ausüben, muß noch durch besondere Versuche festgestellt werden. Die Erfahrungen der Rasenbleiche sprechen im großen und ganzen dagegen, ebenso wie die Erfahrung (vgl. die Zahlentafel II), daß schon die Belichtung durch das sogenannte Uviolglas hindurch, das bekanntlich noch eine gute Durchlässigkeit für kurzwelliges Licht zeigt, die Lichtwirkung so gut wie aufhebt, wobei allerdings hervorzuheben ist, daß eine besondere Kontrolle der von Schott & Gen in Jena bezogenen Uviolglasgefäße bisher unterblieben ist. In der erwähnten Abhandlung ist von mir gezeigt worden, daß auch die anderen Cellulosetextilfasern, Kunstseide und Baumwolle, diese Lichtempfindlichkeit aufweisen. Auch in dieser Richtung sind ergänzende Versuche gemacht worden, über die im folgenden noch kurz zu berichten ist. Die diesbezüglichen Versuche sind in Zahlentafel II zusammengestellt.

Zahlentafel 2.

Material		Reißbelastung in g				
		Unbelichtet	etwa 24 St. mit Quecksilberlicht direkt	durch Glas d. Uviolgl.	durch Quarz	
Ägyptische Baumwolle (Mako 1a)	ungebleicht	7,2	3,0	7,5	7,3	4,0
	gebleicht	6,0	2,2	—	—	—
Amerikanische Baumwolle (Fully good midling)	ungebleicht	6,3	2,0	—	—	—
	gebleicht	6,3	1,6	—	—	—
Kotonisierter Flachs	gebleicht	16,5	7,3	15,3	15,5	8,0
Kunstseide:						
a) Nitroseite (10,2 D)		13,4	12,5	12,2	—	—
b) Viscose (6,6 D)		9,7	8,5	9,1	—	8,5
c) Kupferseite (5,0 D)		9,8	9,1	9,8	—	—
d) Acetatseite (2,9 D)		4,4	2,2	4,2	—	—

Was den Vergleich der verschiedenen Cellulosefasern anlangt, so scheint das Baumwollhaar ganz besonders ultraviolett empfindlich zu sein, und zwar sowohl das ägyptische wie das amerikanische in ungebleichtem und gebleichtem Zustand, wenn auch vielleicht in letzterem Zustand in etwas erhöhtem Maße. Die Vermutung, daß mercerisierte Baumwolle, weil sie chemisch gewissen Kunstseidearten nähersteht, sich widerstandsfähiger erweisen würde, bestätigte sich nicht. Die Kunstseiden sind entgegen der früher ausgesprochenen Vermutung allem Anschein nach nicht durchweg so lichtempfindlich wie die Baumwolle. Turner vermutet, daß es sich bei dem Angriff der Faser um eine photochemische Oxydation unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs handle, weil er fand, daß an der im luftleeren Raum belichteten Faser die Lichtwirkung ausblieb. Nach meinen Versuchen erscheint diese An-

nahme unwahrscheinlich, denn es konnte festgestellt werden, daß die Schwächung der Cellulosefasern, und zwar sowohl der Baumwolle wie der Leinenfaser, wie der lichtempfindlichen Kunstseiden auch erfolgt, wenn man die Belichtung in einem Gefäß aus durchsichtigem Quarzglas mit planparallelen Wänden vornimmt, das während der Belichtung mit einem indifferenten Gas, Stickstoff oder Wasserstoff, durchspült wird. Man könnte hiergegen einwenden, daß die in der Faser eingeschlossene Luft vielleicht ausreiche, die vermeintliche photochemische Oxydation herbeizuführen. Jedoch ist es mir vorerst nicht gelungen, mit Hilfe der bekannten Reaktionen auf Oxycellulose in der morschen, belichteten Faser diesen Stoff nachzuweisen. Daß für die an der freien Atmosphäre belichteten Faser auch die Wirkung des durch die Lampe gebildeten Ozons nicht wesentlich in Frage kommt, geht daraus hervor, daß, wenn man die ultravioletten Strahlen von der Faser durch eine in einiger Entfernung aufgestellte Glasplatte abschirmt, die Schwächung der Faser bei Baumwolle und Leinen praktisch ausbleibt, obgleich die gebildete ozonhaltige Luft zur Faser ungehinderten Zutritt hat.

Die Kunstseiden verhalten sich, wie schon früher angedeutet, gegen die Belichtung mit Quarzquecksilberlicht verschieden. Viscose, Nitroseite und auch Kupferseite erwiesen sich als wenig empfindlich, dagegen zeigte Acetatseite entsprechend den früheren Feststellungen eine erhebliche Empfindlichkeit, die wohl der der Leinenfaser mindestens gleichkommen dürfte. Daß die Acetatseite sich abweichend verhält, ist nicht verwunderlich, da sie ja aus einer anderen Verbindung besteht als die anderen Kunstseiden. Aber abgesehen von der chemischen Konstitution und eventuellen Resten von Verunreinigungen könnte übrigens auch schon die größere Feinheit des Fadens auf die relative Festigkeitsabnahme der Seide einen großen Einfluß haben, weil bei feineren Fäden eine vergleichsweise größere relative Tiefenwirkung des Lichts anzunehmen ist. Wesentlich für die größere Empfindlichkeit der Acetatseite kann jedoch der Feinheitsgrad nicht sein, denn ein anderes Muster Acetatseite von 7,5 DMMUR zeigte eine fast ebenso große Schädigung wie die feine Probe, nämlich eine Abnahme der Reißfestigkeit von 13,2 g auf 7,4 g und der Dehnung von rund 35% auf 5%.

Es ist wiederholt zu betonen, daß als Kriterium für das Auftreten einer Lichtwirkung bei diesen Versuchen nur die Abnahme der Reißfestigkeit und der Dehnung herangezogen wurde. Dies geschah, um die Versuche so einfach wie möglich zu gestalten, obgleich für die praktische Auswertung der Lichtempfindlichkeit vielleicht andere physikalische und chemische Veränderungen viel wichtiger sind. Hier fehlt es aber noch an einfachen exakten Vergleichsmethoden⁸⁾. Vorbehaltlich der Ergebnisse solcher genauen Untersuchungen wird man vorläufig geneigt sein, die durch Licht verursachte Festigkeitsabnahme bei der Cellulosefaser auf Zerfallsvorgänge der Molekularaggregate zurückzuführen, deren Feststellung und Untersuchung auch an anderen Cellulosefasern, besonders an den Zellstoffen von praktischer und theoretischer Bedeutung wäre.

Über die Anwendbarkeit der Kryoskopie in der Pharmazie und Nahrungsmittelchemie.

Von P. W. DANCKWORTT.

Aus dem chemischen Institut der tierärztlichen Hochschule Hannover.

Bei der Untersuchung von Drogen in der Pharmazie und von Nahrungsmitteln in der Lebensmittelchemie ist man zum größten Teil auf „konventionelle“ Methoden angewiesen, die bei ein und demselben Produkt annähernd konstante Werte geben, bei denen man aber nicht angeben kann, durch welche chemischen Stoffe diese Werte bedingt werden. So pflegt man Auszüge aus Drogen z. B. durch das spezifische Gewicht oder durch Extraktbestimmungen zu beurteilen. Durch beide Methoden erfährt man, ob eine Droge mehr oder weniger lösliche Bestandteile an Wasser abgibt, und es läßt sich beispielsweise feststellen, ob vielleicht die Droge schon vorher zum Teil oder vollständig mit Wasser extrahiert war. Über die Natur der extrahierten Bestandteile, die aus Kolloiden und salzartigen Verbindungen bestehen werden, geben aber diese Bestimmungen wenig Aufschluß.

Auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906 hatte nun E. Beckmann als erster darauf hingewiesen, daß man die Kryoskopie zur Beurteilung von Drogen und Nahrungsmitteln heranziehen könnte. Die Gefrierpunktserniedrigung ändert sich zwar ebenfalls wie das spezifische Gewicht proportional der Menge extrahierter Stoffe. Dabei wirken aber die Stoffe kolloiden

⁶⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 30, 305 [1917].

⁷⁾ Journ. Soc. Dyers and Col. 1920. S. 165. Compt rend. 170 S. 1322 1920] Cen'tralbl 1920 Nr. 5 IV. S. 195.

⁸⁾ vgl. S. v. Kapff, Textilber. 1923 Nr. 4 S. 181. A. Kerteß, daselbst 1923 Nr. 6 S. 29. R. O. Herzog, Die Naturwissenschaften 1921 Nr. 10 S. 511

Charakters wenig ein, während die Kristalloide, insbesondere die Salze, in der Hauptsache die Gefrierpunktniedrigung bedingen. Man vermag also durch die Gefrierpunkterscheinungen über die Natur der gelösten Stoffe näheren Aufschluß zu erhalten. Durch Herstellung des Verdampfungsrückstandes erfährt man auf gewichtsanalytischem Wege die Menge des Extraktes eines Auszuges, die Ermittlung der Gefrierpunktniedrigung aber läßt feststellen, wieviel Moleküle kristalloider Stoffe in diesem Extrakte vorhanden sind oder anders ausgedrückt, welches mittlere Molekulargewicht das Extrakt besitzt.

E. Beckmann¹⁾ hat durch die Untersuchung zahlreicher Drogen gezeigt, daß ein höherer Extraktgehalt nicht einer höheren Gefrierpunktsdepression zu entsprechen braucht, daß die Depressionen für 1%ige Extraktlösungen sehr verschieden ausfallen können und für die jeweilige Droge eine charakteristische Größe bilden. Da in die wässerigen Drogenauszüge immer Gerbstoff übergeht, so kann man zur weiteren Charakterisierung diese Gerbstoffe durch Zusatz von Bleihydroxyd, das selbst den Gefrierpunkt nicht verändert, ausfällen und die Depression nochmals bestimmen. Der Rückgang in der Depression war bei den einzelnen Drogen sehr verschieden und schwankte von 16–60%.

Dieser Gedanke, einen bestimmten Stoff aus der Droge oder aus dem Lösungsmittel zu entfernen und ihn aus der Differenz zweier Depressionen quantitativ zu bestimmen, ist gewiß weiter Anwendung fähig. Auf diese Weise konnte die sonst sehr umständliche Bestimmung des ätherischen Öles in Gewürzen und ähnlichen Drogen zu einer sehr handlichen Methode ausgebaut werden²⁾. Man extrahiert einerseits das Gewürz mit einem passenden Lösungsmittel und bestimmt den Gefrierpunkt, andererseits treibt man das ätherische Öl mit Wasserdämpfen ab und bestimmt in dem Auszuge dieses vom Öl befreiten Gewürzes wiederum den Gefrierpunkt. Aus der Differenz der Depressionen läßt sich dann der Gehalt an ätherischem Öl berechnen. Die Ausführung der Methode wird dadurch erleichtert, daß sich im Äthylbromid ein Lösungsmittel fand, das eine ziemlich hohe Gefrierkonstante hat und bei dem ein etwaiger Wassergehalt der Drogen nicht stört, sofern man nur von einem schon wasserhaltigen Äthylbromid ausgeht:

Für die praktische Ausführung bedarf es keiner besonderen Apparatur. 5 g gemahlenes Gewürz werden im Erlenmeyerkolben mit 30 g Äthylbromid einen Tag stehen gelassen. Wegen des hohen spezifischen Gewichts des Äthylbromids schwimmt das Pulver obenauf und wird ohne viel Schütteln in 8–10 Stunden vollständig extrahiert. Die durch Watte filtrierte Lösung wird mit ein paar Tropfen Wasser versetzt und zum Gefrieren gebracht. Wie groß die Depressionen der mit Äthylbromid gewonnenen Extraktlösungen sind, erhellt aus folgender Zusammenstellung (I):

Anis	Deutschland	0,920°
Kardamomen	Malabar	1,230°
Fenchel	Thüringen	0,820°
Macis	Banda	2,085°
Macis	Bombay	0,860°
Nelken	Amboina	2,115°

Um die Depressionswerte der flüchtigen Anteile, also der ätherischen Öle, zu bestimmen, wird das Pulver mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wozu eine ganz einfache Vorrichtung verwandt werden kann³⁾. Das getrocknete Pulver wird wieder mit Äthylbromid behandelt. Um aus der Differenz der Depressionen den Gehalt an ätherischem Öl zu berechnen, wurde statt des mittleren Molekulargewichts der bekannten ätherischen Öle praktischer die spezifische Depression berechnet, d. h. diejenige Depression, die 1 g des gelösten Stoffes in 100 g Lösungsmittel hervorbringen würde. Wenn man 30 g Äthylbromid anwendet, ist die spezifische Depression $C = \frac{0,3 D}{s}$, wo D die beobachtete Depression, s die Anzahl Gramme des in 30 g gelösten Stoffes bedeuten. Der Gehalt an ätherischem Öl berechnet sich wie folgt: Sind in 5 g des Gewürzes s Gramm ätherisches Öl, dann ist der Prozentgehalt = $20 s$. Andererseits ist $s = \frac{0,3 D}{C}$, also der Prozentgehalt $\frac{6 D}{C}$.

Die II. Zusammenstellung zeigt die Berechnung des ätherischen Öles in den oben angegebenen Gewürzen:

Name des Gewürzes	Δ_1 vor der Destillation	Δ_2 nach der Destillation	$\Delta_1 - \Delta_2$ = D	Sp.-zif. Depression C	Prozent- gehalt an äther. Öl
1. Anis	0,920	0,525	0,395	0,778	3,0
2. Kardamomen .	1,230	0,014	1,216	0,660	11,1
3. Fenchel	0,820	0,407	0,413	0,783	3,2
4. Banda-Macis .	2,085	0,656	1,429	0,774	11,1
5. Bombay-Macis .	0,860	0,593	0,267		2,1
6. Nelken	2,115	0,230	1,885	0,676	16,7

Beim Ausziehen von Drogen mit Äthylbromid, Benzol oder anderen passenden Lösungsmitteln erhält man Gefrierpunktswerte, die für jede Droge eine Konstante darstellen (s. Zusammenstellung I). Sie gehen nicht mit gewichtsanalytisch ermittelten Extraktbestimmungen parallel, da jedes Lösungsmittel andere Stoffe löst, sie könnten aber ebensogut zur Charakterisierung der Drogen herangezogen werden wie die viel umständlicher zu erhaltenden Extraktwerte bei der Alkohol- oder Ätherextraktion. Besonders läßt sich die teure Fettbestimmung im Soxhlet-Apparat durch kryoskopische Methoden ersetzen. Fettbestimmungen im Kakaopulver und anderen Samen ergaben Depressionswerte, die gut mit den nach der Ätherextraktionsmethode gefundenen übereinstimmte. So ergaben z. B. 5 g Mohnsamen mit 30 g Äthylbromid extrahiert eine Depression von 1,010°, woraus sich bei einer spezifischen Depression des Fettes C = 0,130 ein Fettgehalt von 46,6% berechnet, während nach Soxhlet 46,78% gefunden wurden. Ebenso genau und dabei wesentlich schneller und einfacher als die Soxhlet-Bestimmungen sind Fettbestimmungen in Käse, Buttergebäck und anderem. Bei der Fettbestimmung in der Milch läßt sich natürlich das Butterfett durch einfaches Schütteln mit Äthylbromid ebensowenig extrahieren wie mit Äther. Fügt man aber zu der Milch zunächst konzentrierte Schwefelsäure, so nimmt das Äthylbromid das Fett sehr leicht auf und aus dem Depressionswert läßt sich auch bei der Verdünnung der Milch mit Wasser der Fettgehalt berechnen.

Es lag sehr nahe, daß man in der Milch nicht nur durch Extraktion den Fettgehalt ermittelte, sondern daß man auch den Gefrierpunkt der Milch an sich untersuchte, wie weit er durch Veränderungen, die mit der Milch vorgenommen werden, in Mitleidenschaft gezogen wird. Eine Zeitlang war es geradezu eine Manie geworden, Milch gefrieren zu lassen und aus dem Gefrierpunkt die unglaublichsten Schlüsse zu ziehen. Beckmann selbst hat von Anfang an vor Übertreibungen gewarnt. Der Gefrierpunkt der normalen Milch ist ebenso wie der des Blutserums im Mittel 0,555° und er schwankt von 0,54–0,57°. Und zwar haben die verschiedensten Milchsorten, wie Frauen-, Kuh-, Ziegen-, Stuten- und Eselsmilch den gleichen Gefrierpunkt. Abgerahmte Milch hat denselben Wert, da ja das Fett als Emulsionskolloid in der Milch vorhanden ist. Die meisten Autoren behaupteten, daß der Gefrierpunkt abhängig sei von der Art der Fütterung, der Rasse der Kühe, vom Zeitpunkt des Melkens, der Laktationsperiode, vom Alter, der Brunstzeit, der Trächtigkeit, von der Sterilisation in geschlossenen Gefäßen. Wegen solcher mutmaßlichen Unsicherheiten fand die Methode damals keine Anhänger. Erst in der letzten Zeit machten Pritzker⁴⁾ und in diesem Jahre Gronover⁵⁾ durch eingehende Arbeiten auf die Wichtigkeit der Gefrierpunktmethode für die Milch aufmerksam, und zwar mit folgender Begründung: Im Organismus muß im Interesse der Lebensbedingungen die Konstanz des osmotischen Druckes der Blutflüssigkeit und damit in Zusammenhang stehend die der Milch gewahrt sein. Die Gefrierpunktsniedrigung ist daher bei frisch- und altemelkenden Kühen gleich. Nicht gleich ist aber der Refraktometerwert. Denn die Milch frischmelkender Kühe zeigt sehr häufig eine relativ geringe Refraktion auf, ebenso wie andere Werte, z. B. die fettfreie Trockensubstanz, sinken. In solchem Falle scheint die Milch gewässert, was nur durch eine umständliche Stallprobe zu entscheiden wäre, wenn eben nicht durch eine normale Gefrierpunktsniedrigung dargetan würde, daß eine Wässerung nicht vorliegen kann.

Da man sich soviel mit der Untersuchung der Milch beschäftigte, so lag es nahe, auch die Butter kryoskopisch zu prüfen. Schmilzt man eine bestimmte Menge Butter, filtriert, setzt bis zu einem bestimmten Volumen Essigsäure zu und filtriert wieder, so soll man nach Quartaroli⁶⁾ aus dem Gefrierpunkt dieses Filtrates erkennen können, ob reine Butter oder Margarine vorliegt. Das Filtrat von reiner Butter gefriert wie Milch bei 0,54–0,57°, von Margarine bei 0,17–0,20°. Bei Gemischen liegt der Wert natürlich dazwischen.

Wenn die kryoskopischen Methoden in der Nahrungsmittelchemie sich noch nicht eingebürgert haben, so liegt dies nicht an ihrer Unbrauchbarkeit. Der Nahrungsmittelchemiker kann nur Methoden an-

¹⁾ Archiv der Pharmazie 247, 110 [1909].

²⁾ Archiv der Pharmazie 245, 211 [1907].

³⁾ A. p. O.

⁴⁾ Ztschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel 34, 69 [1917].

⁵⁾ Ebenda 45, 19 [1923].

⁶⁾ Chemisches Zentralblatt 1904, I, 1375.

wenden, mit denen er, ich möchte sagen, „internationale“ Vergleichswerte erzielt, weil diese im ganzen Schrifttum niedergelegt sind. Deshalb werden sich neue Methoden hier besonders schwer einführen. Man denke nur daran, wie schwer es ist, die seit langem eingeführte Hüblsche Jodzähl durch eine billigere Methode zu ersetzen. Je unerschwinglicher aber die Preise für Äther und anderes werden, um so eher wird man zu physikalisch-chemischen Methoden übergehen, die mit weniger Material ebenso exakte Resultate liefern. Und zu diesen gehört auch die Kryoskopie, deren Einführung in die Praxis durch die Beckmannschen Apparate erst möglich wurde.

In der Pharmazie liegt derselbe Fall vor. Alkaloidbestimmungen nach dem Arzneibuch auszuführen, ist für den einzelnen Apotheker heute aus pekuniären Gründen unmöglich. Wenn oben gesagt wurde, daß die Differenzmethode, wie sie zur Bestimmung des ätherischen Öles sich bewährt hat, einer weit allgemeineren Anwendbarkeit fähig wäre, so wäre es besonders dringend, Alkaloidbestimmungen auf diesem Wege zu versuchen. Man könnte daran denken, hier wieder die Droge zuerst zu extrahieren und dann die Alkaloide mit einem der bekannten Alkaloid-Fällungsmittel, das auf das Lösungsmittel nicht einwirkt, auszufällen. Aus der Differenz ließe sich der Alkaloidgehalt berechnen. In der praktischen Ausführung stehen dieser Methode vorläufig noch Schwierigkeiten im Wege, weil sich die Alkaloide in vielen Lösungsmitteln nicht mit einfachem Molekulargewicht lösen. Da Wasser mit seiner kleinen Gefrierkonstante bei dem hohen Molekulargewicht der Alkaloide nicht in Betracht kommt, wurde auch hier Äthylbromid versucht mit dem Ergebnis, daß einige Alkaloide wie Piperin darin normale Werte gaben, andere aber ansteigende Werte zeigten, die auf Assoziation schließen ließen, wie Chinin, Chinidin, Coniin und Nikotin, während Morphin sich kolloid verhielt. Strychnin und Brucin gaben beim Abkühlen ihrer Lösungen Gallerten, Coffein und andere lösten sich überhaupt nicht.

Um das passendste Lösungsmittel für Alkaloide zu finden, haben wir begonnen, die Assoziationserscheinungen der Alkaloide in den verschiedensten Lösungsmitteln nach der Bangerschen Mikromolekulargewichtsbestimmungsmethode⁷⁾ zu durchforschen. Daneben gehen Versuche, Campher als Lösungsmittel für Alkaloidbestimmungen zu nehmen, der sich dadurch auszeichnet, daß er eine sehr hohe Gefrierkonstante hat und daß ein Wasserzusatz den Gefrierpunkt des Camphers nicht verändert. Um zu untersuchen, ob sich die Alkaloide im Campher monomolekular lösen, wurden Versuche nach der bequemen Methode von Rast⁸⁾ im Schmelzpunktsröhrchen ausgeführt. Die gefundenen Werte stimmen mit den theoretischen gut überein, wenn man die von Rast neu angegebene Gefrierkonstante für Campher = 40 nimmt. Der verwendete Campher war synthetischer, es wurden aus dem geschmolzenen Gemisch mehrere Proben von verschiedenen Stellen entnommen und mit einer Genauigkeit von 0,5° bestimmt. Für Alkaloidbestimmungen wird man besser Thermometer verwenden, die noch ¼-Grade ablesen lassen, damit die Werte genauer werden.

Schnp. des Camphers = 176,5°, E = 40, Δ = Erniedrigung, M = Molekulargewicht.

1. Narkotin, 0,0198 g in 0,1081 g Campher,
Gef. Δ 18° und 18,5°, M = 407 und 396.
0,0175 g in 0,1499 g Campher,
Gef. Δ = 11,5°, M = 406,
Ber. M = 413.
2. Thebain, 0,0249 g in 0,2463 g Campher,
Gef. Δ 13,5° und 13,0°, M = 300 und 311,
Ber. M = 311.
3. Chinin, 0,0221 g in 0,2003 g Campher,
Gef. Δ 14,0°, M = 315,
Ber. M = 324.
4. Yohimbin, 0,0122 g in 0,1102 g Campher,
Gef. Δ 12° und 11,5°, M = 369 und 385,
Ber. M = 368.
5. Papaverin, 0,0202 g in 0,1833 g Campher,
Gef. Δ 13° und 11,5° M = 339 und 327,
Ber. M = 339.

Alkaloidsalze lösen sich natürlich im Campher nicht. Man kann aber auch die Molekulargewichte oder, wie es hier geschehen ist, die Menge der Alkaloidsalze bestimmen, wenn man sie in dem Schmelzröhrchen mit ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt und eintrocknet. Wird dann Campher hinzugegeben und die Mischung geschmolzen, dann löst sich alles auf bis auf die geringe Menge der Natriumsalze, die aber die Beobachtung im Schmelzpunktsröhrchen nicht stören.

Strychninnitrat = 0,0312 g. Als Base gelöst in 0,3192 g Campher.

Δ = 10,5°, M = 334,

Gef. = 0,026 g, ber. = 0,028 g Strychnin.

Chininhydrochlorid = 0,0511 g. Als Base gelöst in 0,4322 g Campher.

Δ = 11,0°, M = 324,

Gef. = 0,039 g, ber. = 0,042 g Chinin.

Papaverinhydrochlorid = 0,0316 g. Als Base gelöst in 0,3809 g Campher.

Δ = 8,5°, M = 339,

Gef. = 0,026 g, ber. = 0,027 g Papaverin.

Die wiedergefundenen Werte liegen durchgehends etwas niedriger als die aus den Salzen berechneten Mengen der Base. Das mag darauf zurückzuführen sein, daß bei der groben Behandlung mit Natronlauge ein kleiner Teil der gebildeten Base sich assoziiert, man also ein etwas höheres Molekulargewicht und damit etwas weniger Substanz wiederfindet. Wir sind schließlich dazu übergegangen, Campher als Lösungsmittel für alkaloidhaltige Drogen zu nehmen und wir hoffen, daß auch hier die kryoskopische Methode nach Beckmann weiterer Anwendung fähig ist.

Die Halogenwasserstoffsäuren als Umlagerungsmittel bei der Beckmannschen Umlagerung.

Von FRITZ LEHMANN.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

In einer Reihe von Versuchen mit dem der Beckmannschen Umlagerung sehr leicht zugänglichen Benzophenonoxim haben E. Beckmann und E. Bark¹⁾ gezeigt, daß außer den bisher bekannten Umlagerungsmitteln, den Phosphorchloriden, der konzentrierten Schwefelsäure, der sogenannten Beckmannschen Mischung: Eisessig, Essigsäureanhydrid und gasförmiger Salzsäure, und einigen Säurechloriden wie Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Benzolsulfochlorid, auch eine Reihe von Metallchloriden, nämlich Aluminium-, Zink-, Eisen-, Quecksilber-, Antimon- und Kaliumchlorid das Benzophenonoxim in Benzanilid umzulagern vermögen. Diese Versuche wurden zunächst weiter auf einige andere Metallchloride ausgedehnt. So reagierten beim Erwärmen mit Benzophenonoxim in molekularen Mengen Arsenchlorid bei 80°, Zinnchlorür bei 130°, Zinntrichlorid bei 110° unter Entwicklung weißer, säurehaltiger Nebel und Bildung von Benzanilid. Dagegen gab Bleichlorid mit Benzophenonoxim bei 190° starke Reaktion unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe und Bildung von Benzophenon. Unter den von Beckmann und Bark untersuchten Metallchloriden führte Ammonchlorid beim Erwärmen mit Benzophenonoxim ebenfalls zur Abspaltung der Oximidogruppe, während Natriumchlorid wiederum bis 250° überhaupt nicht reagierte und Kaliumchlorid nur einen Teil des Benzophenonoxims in Benzanilid umwandelte. Worauf das abweichende Verhalten einzelner Chloride zurückzuführen ist, bedarf noch weiterer Klärung; auffallend war es jedenfalls, daß eine Reihe von Metallchloriden umlagernd wirkte, während die entsprechenden Oxyde in der Wärme die Oximidogruppe abspalteten. Die Sonderstellung, die nach den zitierten Versuchen die Chlorverbindungen bei dieser Reaktion einnehmen, gab Veranlassung, das Verhalten des reinen Chlorwasserstoffs und in Verbindung damit auch des Brom- und Jodwasserstoffs eingehender zu studieren.

Es wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit über reines Benzophenonoxim unter allmählichem Erwärmen des Reaktionskölbchens (meist ein weites Reagenzglas) im Paraffinölbade ein langsamer Strom von trockenem Chlorwasserstoff geleitet: bei etwa 110° Badtemperatur trat unter Schmelzen des Oxims, Gasentwicklung und Bildung weißer Nebel eine heftige Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt war Benzanilid (F.P. 162°). Mit reinem aus Brom und Benzol dargestelltem und von Spuren Brom und Feuchtigkeit ganz sorgfältig befreitem Bromwasserstoff nahm die Reaktion den gleichen Verlauf der fast quantitativen Umlagerung zum Benzanilid. Bei Verwendung von gasförmigem Jodwasserstoff, der aus hochprozentiger Jodwasserstoffsäure (s = 1,96) und Phosphorpentoxid dargestellt war, trat ebenfalls bei ungefähr 110° Reaktion unter Umlagerung des Oxims zum Benzanilid ein; nur war in diesem Falle wegen der Dissoziation des Jodwasserstoffs bei höheren Temperaturen und der dadurch gegebenen Möglichkeit zu Nebenreaktionen die Ausbeute geringer und das Reaktionsprodukt durch Jod stark verunreinigt.

Bei der stark basischen Natur des Benzophenonoxims lag es nahe, die Bildung des halogenwasserstoffsäuren Oxims als primäre Stufe dieser Reaktion anzunehmen: deshalb wurde das Verhalten der halogenwasserstoffsäuren Salze, die sich in der bekannten Weise durch

⁷⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 126, 100 [1923].

⁸⁾ Ber. 55, 1051 [1922].

¹⁾ E. Beckmann u. E. Bark, Journ. f. prakt. Chem. 106, (2) 327 [1923].