

Wege biegsame, glänzende Nadeln, die bei 192° schmolzen. Die Analyse ergab:

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|--------------------|----------|
| | $C_6HBr_3(NO_2)_3$ | |
| Br | 59.26 | 59.49. |

Auch bei mehrstündigem Behandeln kleiner Mengen dieses Dinitroproduktes mit dem Nitrirgemisch erhielten wir ein Produkt von demselben Schmelzpunkte und Bromgehalt.

Es wurden deshalb je zwei Gramm des so gewonnenen Dinitrotribrombenzols mit 20 g eines Gemenges von 2 Thl. krystallisirter rauchender Schwefelsäure und 1 Thl. concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren durch 48—60 Stunden auf etwa 220° erhitzt, wobei ein grosser Theil der Röhren explodirte. Beim Oeffnen der Röhren war sehr starker Druck vorhanden und das Produkt unter der Flüssigkeit zusammengeschnitten. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz variierte je nach der Dauer der Einwirkung zwischen 200 und 220° . Die Analyse des bei letzterer Temperatur schmelzenden Produktes zeigte, dass der Bromgehalt desselben etwas niedriger war als der des Dinitrotribrombenzols, dass es aber entfernt noch kein Trinitrotribrombenzol war.

Wir erhielten folgende Zahlen:

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|---------------------------------------|----------|
| | $C_6HBr_3(NO_2)_2$ $C_6HBr_3(NO_2)_3$ | |
| Br | 59.26 53.33 | 57.83. |

Es ist uns somit, da wir das Trinitrotribrombenzol nach Körner's Angaben nicht erhalten konnten, auch nicht gelungen, der uns vorgesetzten Aufgabe, die Constitution des Trinitrobenzols aufzuklären, auf diesem Wege gerecht zu werden.

461. C. Wurster u. L. Roser: Ueber die ferrocyan- und ferricyanwasserstoffsäuren Salze einiger tertiärer Basen und deren Substitutionsprodukte.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 30. August.)

Emil Fischer machte zuerst darauf aufmerksam, dass die tertiären Amide, sowie die Ammoniumbasen mit Ferrocyanwasserstoffsäure schwerlösliche, saure Salze bilden, und benutzte diese Eigenschaft zur Isolirung derselben¹⁾. Gelegentlich der Untersuchung einiger Nitrosoderivate tertiärer Amide fanden wir, dass auch diese sowohl mit Ferro- als Ferricyankalium schön krystallisirende, schwerlösliche Salze bilden, welche ebenfalls zur Charakterisirung derselben dienen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 184.

Das Nitrosodimethylanilin stellten wir aus dem einmal aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirten, salzsauren Nitrosodimethylanilin dar¹⁾ durch Fällung der Lösung mit kohlensaurem Natron, wobei das Nitrosodimethylanilin in seinen grünen Blättchen erhalten wurde. Den Schmelzpunkt des einige Mal aus Aether und Wasser umkrystallisirten Nitrosodimethylanilins fanden wir bei 85.5. Aus der ätherischen Lösung bilden sich beim Verdunsten des Aethers smaragdgrüne, wohlausgebildete Krystalle, die Prof. Haushofer zu messen, die Güte hatte, derselbe beschreibt sie, wie folgt.

„Vollständig über den krystallographischen Charakter der Substanz in's Klare zu kommen, war deshalb nicht möglich, weil ihre Beschaffenheit eine genaue Bestimmung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse sehr erschwert.

Die aus der ätherischen Lösung dargestellten, durchsichtigen und meist scharf ausgebildeten Krystalle gehören nach den Messungsergebnissen und nach ihrem optischen Verhalten wahrscheinlich dem klinorhomboidischen (triklinen) Systeme an. Die Mehrzahl der untersuchten Krystalle zeigt den in beistehender Skizze (Fig. 1) dargestellten Formentypus, an welchem folgende Kantenwinkel gemessen wurden:

Fig. 1.

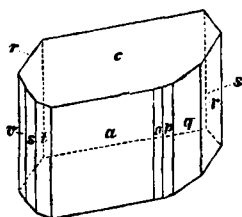
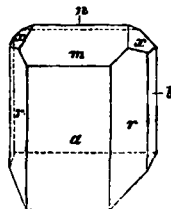


Fig. 2.



$$a : c = 111^{\circ} 24' \text{ (vorn)}$$

$$a : c = 68^{\circ} 38' \text{ (hinten)}$$

$$a : o = 170^{\circ} 46'$$

$$o : p = 164^{\circ} 14'$$

$$p : q = 155^{\circ} 40'$$

$$q : r = 174^{\circ} 20'$$

$$a : r = 125^{\circ} 0' \text{ (rechts)}$$

$$a : r = 54^{\circ} 57' \text{ (links)}$$

$$r : s = 108^{\circ} 13' \text{ (rechts)}$$

$$r : s = 108^{\circ} 22' \text{ (links)}$$

$$a : t = 155^{\circ} 34'$$

$$r : c = 83^{\circ} 23' \text{ (rechts)}$$

$$r : c = 96^{\circ} 38' \text{ (links)}$$

$$q : c = 98^{\circ} 46' \text{ (rechts)}$$

$$c : s = 108^{\circ} 27' \text{ (links)}$$

$$c : s = 71^{\circ} 30' \text{ (rechts)}$$

Die Flächen *c* sind zumeist sehr vollkommen ausgebildet; die Flächen der verticalen Zone zeigen hier und da eine verticale Parallelstreifung, seltener eine Wölbung; sehr oft fehlen einzelne und ganze Gruppen der Parallelfächen oder erscheinen in sehr ungleicher Entwicklung, wodurch der Habitus der Krystalle wesentliche Aenderun-

¹⁾ Wurster, diese Berichte XII, 523.

gen erleidet. Mehrere der beobachteten Krystalle waren dünntafelförmig nach *c*.

Die Auslöschungsrichtungen im parallelen, polarisirten Lichte, durch die Fläche *c* beobachtet, schneiden die Kante *r/c* unter beiläufig 52° und 38° , liegen somit gegen die Kante *a/c* nahezu parallel und rechtwinklig. Auf *c* ist bei dünneren Krystallen im converg. polarisirten Lichte das Bild einer optischen Axe sichtbar.

Die aus Benzol krystallisirten Gestalten, deren gewöhnliche Form in Fig. 2 skizzirt ist, tragen einen entschieden klinorhombischen Habitus an sich; damit stimmen auch die Messungsergebnisse überein, welche freilich, da die Krystalle vollkommen undurchsichtig und kaum schimmernd waren, nur Annäherungswerthe besitzen.

| | |
|--|--|
| $m : a = 119^\circ 54'$ | $a : r = 123^\circ 28' - 124^\circ 50' \text{ (rechts)}$ |
| $m : r = 106^\circ 13' \text{ (rechts)}$ | $a : r = 125^\circ 11' \text{ (links)}$ |
| $m : r = 107^\circ 0' \text{ (links)}$ | $m : n = 132^\circ$ |
| $r : b = 144^\circ 45' \text{ (rechts)}$ | $b : a = 89 - 91^\circ$ |
| $r : b = 145^\circ 50' \text{ (links)}$ | |

Wenn auch die Abweichung der links und rechts gemessenen Winkel so klein ist, dass sie innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt, so kann doch über die Krystallisation keine sichere Entscheidung gegeben werden, da die Beschaffenheit der Krystalle die Bestimmung des optischen Charakters ausschliesst. Der allgemeine Habitus derselben ist prismatisch und tafelförmig nach *a*; einzelne Formen (z. B. *r*) nähern sich der gleichbezeichneten in Fig. 1 in den Winkeln auffallend. Uebrigens zeigen die Krystalle der zweiten Art jene feinkrystallinische Oberflächenbeschaffenheit, wie sie für gewisse durch Krystallwasserverlust matt gewordene Substanzen charakteristisch ist.“

Die Krystalle der zweiten Art, wie sie Prof. Haushofer nach Fig. 2 beschreibt, wurden, aus Benzol krystallisirt, in dunkelgrünen, grossen Individuen erhalten, die, an der Luft sogleich ihren Glanz verlierend, gelbgrün und undurchsichtig werden, indem sie Benzol verlieren, aber in einer Benzolatmosphäre das Benzol wieder aufnehmen und durchsichtig werden.

Dieselben enthalten Krystallbenzol, welches wir durch den Gewichtsverlust bestimmten.

| | Berechnet für | Gefunden |
|----------|----------------------------------|------------|
| | $C_6H_4, N(CH_3)_2, NO + C_6H_6$ | |
| C_6H_6 | 34.21 pCt. | 35.60 pCt. |

Ferrocyanwasserstoffsäures Nitrosodimethylanilin.

Versetzt man eine nicht zu concentrirte, stark schwefelsaure Lösung des Nitrosodimethylanilins warm mit Ferrocyankalium, so scheiden sich bald rothbraune, im auffallenden Lichte blau schim-

mernde Nadelchen aus; dieselben wurden ausgewaschen, getrocknet und analysirt:

| | Berechnet für | Gefunden | |
|--|---------------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NO}]_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Fe | 10.48 pCt. | 10.42 | 10.20 pCt. |
| H ₂ O | 3.37 - | 3.09 | — - |

Ferricyanwasserstoffsäures Nitrosodimethylanilin entsteht, wie das vorige, in gelbgrünen, seideglänzenden Nadeln, die getrocknet rein gelb, bei längerem Liegen dunkelgelb werden.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|---|---------------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NO}]_6\text{H}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 5\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Fe | 7.89 pCt. | 8.27 | — pCt. |
| H ₂ O | 6.33 - | 6.35 | 6.28 - |

Ferrocyanwasserstoffsäures Nitrosodimethylmetatoluidin, violettbraune Nadelchen.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|---|---------------|----------|-----------|
| | | I. | II. |
| $[\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NO}]_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Fe | 9.96 pCt. | 9.55 | 9.61 pCt. |
| H ₂ O | 3.20 - | 4.83 | 4.49 - |

Ferricyanwasserstoffsäures Nitrosodimethylmetatoluidin, schöne, gelbe Nadeln.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|--|---------------|----------|-----------|
| | | I. | II. |
| $[\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NO}]_4\text{H}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Fe | 9.67 pCt. | 9.45 | 9.53 pCt. |
| H ₂ O | 6.22 - | 6.89 | 5.93 - |

Ferrocyanwasserstoffsäures Bromdimethylanilin, silberglänzende, weisse Blättchen.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|--|---------------|----------|------|
| | | | |
| $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Fe | 8.60 pCt. | 8.55 | pCt. |
| H ₂ O | 5.52 - | 6.24 | - |

Ferricyanwasserstoffsäures Bromdimethylanilin, scheidet sich nur aus sehr concentrirter Lösung, bald zu gelben Krystallen erstarrend, ab.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|---|---------------|----------|-----------|
| | | I. | II. |
| $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_4\text{H}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 5\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Fe | 8.48 pCt. | 8.37 | 8.42 pCt. |
| H ₂ O | 6.81 - | — | — - |

Das Krystallwasser ist wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht bestimmbar.

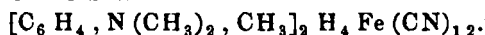
Ferrocyanwasserstoffsäures Bromdimethylmetatoluidin in weissen Kryställchen.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|---|---------------|----------|------|
| | | | |
| $[\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Fe | 7.82 pCt. | 7.52 | pCt. |
| H ₂ O | 10.05 - | 9.83 | - |

Ferricyanwasserstoffsäures Bromdimethylmetatoluidin,
gelbe, leicht lösliche Krystalle; werden nur aus sehr concentrirter
Lösung erhalten.

| Berechnet für | | Gefunden | |
|--|-----------|----------|-----------|
| $[C_6H_3, CH_3, N(CH_3)_2, Br]_4 H_6 Fe_2 (CN)_{12} + 9H_2O$ | | I. | II. |
| Fe | 7.73 pCt. | 7.65 | 7.86 pCt. |
| H ₂ O | 14.90 - | — | — - |

Ferrocyanwasserstoffsäures Dimethylorthotoluidin,
feine, weisse Nadelchen.



Die Analyse ergab zu hohe Resultate, wahrscheinlich war die
Substanz nicht ganz rein.

Ferricyanwasserstoffsäures Dimethylorthotoluidin,
gelbe Krystalle, sehr leicht zersetzbar.

| Berechnet für | | Gefunden | | |
|--|-----------|----------|------|-----------|
| $[C_6H_4, CH_3, N(CH_3)_2]_4 H_6 Fe_2 (CN)_{12} + 9H_2O$ | | I. | II. | III. |
| Fe | 9.80 pCt. | 9.93 | 9.69 | 9.79 pCt. |

Ferrocyanwasserstoffsäures Dimethylmetatoluidin,
weisse Nadeln.

| Berechnet für | | Gefunden | |
|---|------------|----------|--------|
| $[C_6H_4, N(CH_3)_2, CH_3]_2 H_4 Fe (CN)_6 + 2H_2O$ | | I. | II. |
| Fe | 10.92 pCt. | 10.82 | — pCt. |
| H ₂ O | 6.91 - | 5.68 | 7.70 - |

Ferricyanwasserstoffsäures Dimethylmetatoluidin, in
gelben Nadeln.

| Berechnet für | | Gefunden | |
|--|------------|----------|------------|
| $[C_6H_4, N(CH_3)_2, CH_3]_4 H_6 Fe_2 (CN)_{12} + 3H_2O$ | | I. | II. |
| Fe | 10.85 pCt. | 10.71 | 10.84 pCt. |
| H ₂ O | 10.02 - | 8.87 | 8.89 - |

Ferrocyanwasserstoffsäures Dimethylparatoluidin,
feines, weisses Pulver.

| Berechnet für | | Gefunden | |
|---|------------|----------|------------|
| $[C_6H_4, CH_3, N(CH_3)_2]_2 H_4 Fe (CN)_6 + 1H_2O$ | | I. | II. |
| Fe | 11.11 pCt. | 11.15 | 11.26 pCt. |
| H ₂ O | 3.56 - | — | 1.71 - |

Ferricyanwasserstoffsäures Dimethylparatoluidin,
gelbe Krystalle.

| Berechnet für | | Gefunden | |
|--|------------|----------|------------|
| $[C_6H_4, CH_3, N(CH_3)_2]_4 H_6 Fe_2 (CN)_{12} + 5H_2O$ | | I. | II. |
| Fe | 10.66 pCt. | 10.60 | 10.74 pCt. |
| H ₂ O | 8.56 - | 6.91 | — - |

Ferrocyanwasserstoffsäures Tetramethylmetapheny-
lendiamin fällt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen aus.

| Berechnet für | | Gefunden | | |
|---|------------|----------|-------|------------|
| $[C_6H_4, N_2, (CH_3)_4]_2 H_4 Fe (CN)_6 + 1H_2O$ | | I. | II. | III. |
| Fe | 14.12 pCt. | 14.06 | 14.16 | 14.06 pCt. |

Die entsprechende Ferriverbindung wurde nicht erhalten.

Ferrocyanwasserstoffsäures Tetramethylparaphenylendiamin fällt in feinen, weissen Schüppchen aus.

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|---|------------------|
| | $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_4]_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ | I. II. |
| Fe | 14.73 pCt. | 14.88 14.59 pCt. |

Krystallwasser wurde nicht gefunden.

Im Allgemeinen sind die ferricyanwasserstoffsäuren Salze leichter löslich als die ferrocyanwasserstoffsäuren Salze, weshalb sie aus concentrirten Lösungen gefällt werden müssen.

Wie aus den Analysen hervorgeht, sind die Ferrosalze nach der schon von Fischer aufgestellten Formel saure, die Ferrisalze saure und neutrale Salze. Die Wasserbestimmungen sind mit Vorsicht auszuführen, da die Substanzen schon bei 100° mehr oder weniger Zersetzung erleiden, in vielen Fällen war eine genaue Wasserbestimmung nicht möglich, da bei niedriger Temperatur das Wasser nicht vollständig fortging, bei etwas höheren schon Zersetzung eingetreten war. Es wurde zur Aufstellung der Formel deshalb immer das Mittel einer grösseren Zahl von Analysen in Rechnung gebracht. Die oben angeführten Daten für das Wasser sind direct gefundene Zahlen, die Mittelwerthe wurden als von geringer Bedeutung weggelassen.

462. M. Baswitz: Zur Kenntniss der Diastase.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 31. August.)

Auf Grund der in meiner vorjährigen Mittheilung (diese Berichte XI, 1443) veröffentlichten Versuche hatte ich schliessen zu können geglaubt, dass Kohlensäure die Verzuckerung scheinbar reiner, käuflicher Stärke durch Diastase in jedem Falle begünstige. Zahlreiche neuere Versuche mit verschiedenen, äusserlich gleichen Kartoffelstärkesorten des Handels angestellt, haben jedoch ergeben, dass diese sich ganz verschieden gegen Diastase und Kohlensäure verhalten. Während die einen bei der Einwirkung von Diastase unter Abschluss von Kohlensäure nur Spuren von Zucker ergaben, geht bei anderen die Verzuckerung durch Diastase gleich gut vor sich, ob man Kohlensäure Zutreten lässt oder nicht, wieder andere zeigen eine zwischen diesen Extremen liegendes Verhalten. Es führte mich dies zu der Vermuthung, dass in den bei Kohlensäureabschluss durch Diastase invertirbaren Stärkesorten ein vielleicht von mangelhafter Reinigung herrührender Körper enthalten sei, der die Kohlensäure in ihrer Wirkung vertere. Diese Vermuthung wurde zunächst dadurch bestätigt, dass Rohstoffe der Stärkefabrikation: geriebene, verkleisterte Kartoffeln,