

Die freie α, δ -Diaminovaleriansäure habe ich aus Mangel an Material nicht genauer untersuchen können.

Sie hat wie das Ornithin eine stark alkalische Reaction, giebt mit Quecksilberchlorid eine flockige weisse Fällung und mit Phosphorwolframsäure in schwefelsaurer Lösung einen schweren krystallinischen Niederschlag, der in der Hitze ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten in farblosen Nadeln krystallisirt.

Alles in allem ist die Uebereinstimmung mit dem Ornithin so ausserordentlich gross, dass, abgesehen von der optischen Activität des natürlichen Productes, die Identität mit dem synthetischen Präparat kaum bezweifelt werden kann.

Zum Schluss sage ich Hrn. Dr. Bethmann für die werthvolle Hülfe bei obigen Versuchen besten Dank.

69. K. Feist: Ueber Nitrostilbazole.

[Aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Die Arbeit von Hrn. E. Roth¹⁾ über *o*-Nitrophenyl- α -Picolylalkin und seine Derivate, welche in einem der letzten Hefte dieser Berichte publicirt ist, veranlasst mich, kurz die Resultate mitzutheilen, welche ich bei der Einwirkung von *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd auf α -Picolin erzielt habe.

Die betr. Beobachtungen bilden einen Theil einer Arbeit, welche bereits im vorigen Jahre der hiesigen philosoph. Facultät als Inaugural-Dissertation vorlag. Dieselbe wurde auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath E. Schmidt ausgeführt.

E. Roth giebt an, dass er bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzaldehyd auf α -Picolin, selbst bei Gegenwart von Chlorzink, stets nur ein Additionsproduct, ein Alkin, erhalten hat, und zwar das gleiche, welches auch bei Gegenwart von Wasser gebildet wird.

Ich habe als Reactionsproducte der Nitrobenzaldehyde und des α -Picolins, mit und ohne Chlorzink, stets nur Condensationsproducte, Nitrostilbazole, erhalten und möchte daher die Versuchsbedingungen, unter denen ich gearbeitet habe, ebenso wie das Analysenmaterial kurz angeben.

Molekulare Mengen reinen *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyds und α -Picolin vom Siedepunkte 128—134° wurden im geschlossenen Rohre 6 Stunden lang auf 220—225° erhitzt. Die Reactionsproducte wurden,

¹⁾ Diese Berichte 33, 3476 [1900].

nach dem Entfernen des unverändert gebliebenen α -Picolins durch Eindampfen, mit salzsäurehaltigem Wasser extrahirt und die hierbei erzielten Lösungen mit Quecksilberchloridlösung gefällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser erhielt ich die schwer löslichen Quecksilberdoppelsalze der Condensationsproducte leicht in reinem Zustande und aus diesen dann durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die entsprechenden salzsauren Salze.

Dieselben Körper werden auch bei Gegenwart von Chlorzink unter sonst gleichen Bedingungen erhalten, sodass deren Bildung sich bei 220—225° mit und ohne Chlorzink vollzieht.

Beim Erhitzen auf 200° tritt auch bereits die Bildung der Condensationsproducte ein, aber in unvollkommenerem Maasse.

Dass die unter den angegebenen Versuchsbedingungen gebildeten Körper Alkidine und keine Alkine sind, habe ich bei dem *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd durch die analytischen Daten, sowie durch die Darstellung der Bromadditionsproducte festgestellt: alle drei Verbindungen addirten glatt je zwei Atome Brom, ohne Entwickelung von Bromwasserstoff.

o-Nitrostilbazol, $C_6H_4N.CH:CH.C_6H_4.NO_2$.

Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, fast farblosen Nadeln, die bei 95—96° schmelzen.

Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl$, erscheint in farblosen Nadeln, die bei 206—212° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. C 59.43, H 4.19, Cl 13.52.

Gef. » 59.36, » 4.60, » 13.58.

Das Gold doppelsalz, $C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl.AuCl_3$, kann wegen seiner Schwerlöslichkeit nur als graugelber, amorpher Niederschlag erhalten werden.

Ber. Au 34.80. Gef. Au 34.50.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$, ist ebenso wie das Goldsalz amorph und sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 220—224° unter Aufschäumen.

Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 21.51.

Das Dibromadditionsproduct, $C_{13}H_{10}N_2O_2.Br_2$, krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 167—168° schmelzen.

Ber. Br 41.45. Gef. Br 41.39.

m-Nitrostilbazol, $C_6H_4N.CH:CH.C_6H_4.NO_2$.

Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Blättchen, die bei 127° schmelzen.

Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl$, bildet glänzende, gelbe Nadeln. Ueber 200° erhitzt, zersetzt es sich allmählich; bei 230° bildet es eine schwarze Flüssigkeit.

Ber. C 59.43, H 4.19, Cl 13.52.

Gef. » 59.70, » 4.18, » 13.56.

Das Golddoppelsalz, $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist schwer löslich, amorph und graugelb gefärbt. Es schmilzt bei 187° .

Ber. Au 34.80. Gef. Au 34.75.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, wird auch nur als grauer, amorpher Niederschlag erhalten. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 240° , wobei Zersetzung eintritt.

Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 22.43.

Das Dibromadditionsproduct, $C_{13}H_{10}N_2O_2Br_2$, bildet nadel- förmige Prismen, die bei 153° schmelzen.

Ber. Br 41.45. Gef. Br 41.42.

p-Nitrostilbazol, $C_5H_4N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Die freie Base, ebenso wie das salzsaure Salz des *p*-Nitrostilbazols, färben sich an der Luft intensiv roth.

Die freie Base, $C_{13}H_{10}N_2O_2$, krystallisirt in Drusen; sie schmilzt bei $125 - 126^\circ$.

Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$, ist schwer krystallisirt zu erhalten. Es schmilzt zwischen $140 - 180^\circ$.

Ber. C 59.49, H 4.19, Cl 13.52.

Gef. » 59.20, » 4.31, » 13.40, 13.70.

Das Quecksilbersalz, $(C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2HgCl_2 + H_2O$, bildet schwer lösliche Nadeln von rotgelber Farbe, die bei 195° schmelzen.

Ber. H_2O 2.21, Cl 17.44, Hg 24.57.

Gef. » 2.34, » 17.21, » 24.05.

Das Goldsalz, $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, kann nur als graugelber, amorpher, schwer löslicher Niederschlag erhalten werden. Es schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

Ber. Au 34.80. Gef. Au 34.40.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist amorph und ebenso schwerlöslich wie das Goldsalz. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei $206 - 207^\circ$, wobei Zersetzung eintritt.

Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 22.54.

Das Dibromadditionsproduct, $C_{13}H_{10}N_2O_2Br_2$, bildet hellgelbe compacte Krystalle, die bei 173° schmelzen.

Ber. Br 41.45. Gef. Br 41.53.

Die von mir dargestellten Verbindungen würden somit nur als die Nitroverbindungen des Stilbazols anzusehen sein, eines Condensationsproductes, welches von Baurath¹⁾ durch Einwirkung von

¹⁾ Diese Berichte 20, 2719 [1887]; 21, 818 [1888].

Benzaldehyd auf α -Picolin, bei Gegenwart von Chlorzink, erhalten wurde.

Ausführliche Mittheilungen über die in Vorstehendem skizzirten Versuche werde ich an anderer Stelle machen.

Marburg, 1. Februar 1901.

**70. Alfred Stock und Cornelius Massaciu:
Die quantitative Bestimmung des Chroms und Eisens durch
Kalium-Jodid-Jodat.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Vor einem Jahre berichtete der Eine von uns über die quantitative Fällung des Aluminiums mittels Kalium-Jodid-Jodat-Lösung¹⁾, welche unzweifelhaft der Bestimmung durch Ammoniak vorzuziehen ist. Es wurde schon damals darauf aufmerksam gemacht, dass die Mischung von Kaliumjodid- und Kaliumjodat-Lösung noch manche andere brauchbare Verwendung in der analytischen Chemie finden könne. Heute wollen wir zunächst über die quantitative Bestimmung des Chroms und Eisens berichten, welche sich ganz entsprechend der des Aluminiums ausführen lässt und dieselben guten Resultate liefert.

Die Arbeitsweise war die früher angegebene. Zu der schwach sauren Lösung wurde ein Ueberschuss des Kalium-Jodid-Jodat-Gemisches gegeben, nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfatlösung entfärbt und nach Zugabe noch einiger Cubikcentimeter Thiosulfatlösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Der flockige, rasch absitzende Niederschlag wurde im Heisswassertrichter unter mässigem Drucke filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Jede Analyse dauerte von Anfang bis zu Ende 2–3 Stunden.

Für die Chrombestimmungen benutzten wir eine Kaliumdichromatlösung von bekanntem Gehalte. Sie wurde auf dem Wasserbade erwärmt und durch tropfenweisen Zusatz eines Gemenges von Alkohol und concentrirter Salzsäure reducirt.

¹⁾ Stock, diese Berichte 33, 548 [1900] und Compt. rend. 130, 175 [1900].