

Meine Resultate sind in folgender Tabelle angegeben; sie sind in Grammen pro 250 ccm ausgedrückt:

Zeit, welche vor der Verdünnung auf 250 ccm verflossen war	H ₂ O ₂	Aciditätszuwachs als Schwefelsäure	Entbundene Jodmenge	Procente an umgewandeltem Persulfat	Verhältniss (a)	Verhältniss (b)
60 Min.	0.0114	0.653	1.554	93	2.38	136.0
42 »	0.0070	0.556	1.587	96	2.85	225.7
19 »	0.0057	0.634	1.567	—	2.47	245.2
3 »	0.00264	0.584	1.494	94	2.55	566.7

Das Mittel aller Werthe von (a) giebt 2.56, welches mit dem theoretischen Werthe 2.59 übereinstimmt. Daher ist die Formel der Caro'schen Säure H₂SO₅.

Bei allen den obigen Versuchen war Hydroperoxyd in sehr kleinen Mengen vorhanden, wie sich beim Titriren mit Kaliumpermanganat und auch bei Prüfung mit Titanschwefelsäure zeigte. Daher ist es wahrscheinlich, dass H₂S₄O₁₄ auch in kleinen Mengen gebildet wird, oder dass das Hydroperoxyd durch Hydrolyse von H₂SO₅ im Contact mit freier Schwefelsäure entsteht (vergl. Baeyer und Villiger l. c.).

Diese Mittheilung ist nur eine vorläufige, jedoch sind weitere quantitative Untersuchungen, besonders mit Rücksicht auf die Unterschiede in den Ergebnissen von Baeyer und Villiger einerseits und Lowry und West andererseits, im Gange. Daher verschiebe ich eine weitere Discussion, bis mehr Versuchsdaten vorliegen.

The University, Birmingham.

43. W. Falta: Die Oxydation stickstoffhaltiger Substanzen.

[Aus dem medicinisch-chemischen Institut der deutschen Universität in Prag.]

(Eingegangen am 11. Januar 1902).

Bei der Prüfung der von Ad. Jolles aufgestellten Behauptung, dass bei [der Oxydation der Hippursäure und des Asparagins durch Permanganat in saurer Lösung der Stickstoff dieser Substanzen quantitativ in Harnstoff übergehe und sich dieser in analysenreiner Form gewinnen lasse, habe ich¹⁾ gefunden, dass bei dieser Reaction überhaupt kein Harnstoff entsteht, dass vielmehr der bei der Zersetzung frei werdende Stickstoff als Ammoniak auftritt.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2674 [1901].

Die Beweisfähigkeit meines Befundes versucht Jolles¹⁾ dadurch zu entkräften, dass ich von seiner Vorschrift abgewichen bin.

Jolles giebt an, dass der sich bei der Oxydation bildende Braunstein bis zuletzt in Lösung gehe. Ich dagegen habe bei häufiger Wiederholung des Versuches gefunden, dass der Braunstein, auch bei dem vorgeschriebenen, ganz allmählichen Zusatz der Permanganatlösung nicht mehr verschwindet, wenn man mehr als $\frac{2}{3}$ der zur Oxydation erforderlichen Permanganatlösung verbraucht hat. Diesen Ausfall an Oxydationsmittel habe ich dadurch gut zu machen gesucht, dass ich etwas mehr als die berechnete Menge Permanganat verwendete, was ich ohne Nachtheil für die Reaction thun durfte, weil nach meiner eigenen Erfahrung der Harnstoff durch Permanganat nicht zersetzt wird. Im schlimmsten Falle hätte ich weniger als die erwartete Menge Harnstoff erhalten müssen, wenn überhaupt welcher entstanden wäre.

Als einen zweiten Einwand führt Jolles an, es sei in meinen Versuchen die Hauptbedingung für die Reindarstellung des Harnstoffes als Oxalat — die Aschefreiheit — nicht erfüllt worden. Fr. N. Schulz²⁾ hat die Behauptung von Jolles, dass bei der Oxydation von Eiweiss durch Permanganat in saurer Lösung ausserordentlich grosse Mengen von Harnstoff entstehen, gleichfalls mit negativem Erfolge einer Prüfung unterzogen. Diesem wirft Jolles vor, er habe zur Entfernung der Salze die Fällung der erhaltenen Lösung mit Alkohol nur siebenmal vorgenommen, während man sie mindestens elfmal vornehmen müsse. Die »Hauptbedingung für die Reindarstellung des oxalsauren Harnstoffs« ist aber die Anwesenheit des Harnstoffes. Wenn jedoch in einem aschehaltigen Niederschlag absolut kein Harnstoff nachweisbar ist, so kommt auch keiner zum Vorschein, wenn die Versuche zur Entfernung der Salze noch so lange fortgesetzt werden.

Wie ich, hat übrigens auch Schulz die Erfahrung gemacht, dass die Erscheinungen bei der Oxydation nicht immer so stattfinden, wie sie Jolles beschreibt, und dass sich die von Jolles geforderten Bedingungen nicht in allen Fällen einhalten lassen.

Auf diese nebensächlichen Umstände beschränkt sich die mir zugedachte Entgegnung. Auf den von mir erhobenen, viel wichtigeren Einwand, nämlich dass der Harnstoff, auch wenn er bei dieser Oxydation entstände, doch wieder durch die siedende Säure zerstört werden müsste, geht Jolles in dieser Entgegnung nicht ein. Er sucht vielmehr dieses Bedenken durch die Behauptung zu beseitigen, dass sich bei der Oxydation von Harnsäure nach seinem Verfahren Am-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3786 [1901].

²⁾ Fr. N. Schulz, Zeitschr. für physiolog. Chem. 33, 363 [1901].

moniak durch Nessler'sches Reagens nicht nachweisen lasse. Auch diese Angabe entspricht nicht der Wirklichkeit. Bevor ich meine Versuche begann, war in unserem Laboratorium diese Thatsache bereits nachgewiesen worden. Ich habe sie deshalb nicht erwähnt, weil sie gegenüber meinen quantitativen Versuchen belanglos erscheint. Dass der Harnstoff beim Kochen mit Permanganat in schwach saurer Lösung zersetzt wird, giebt Jolles¹⁾ in seiner an Schulz gerichteten Entgegnung als längst bekannte Thatsache zu, aber er hilft sich mit der einem Chemiker ganz unfassbaren Behauptung, dass die Zersetzung des aus der Harnsäure gebildeten Harnstoffes erst dann beginne, wenn die Oxydation der ganzen Menge Harnsäure gerade vollendet sei.

Zur Kennzeichnung der von Jolles gemachten Angaben reichen die von Schulz und von mir angestellten Nachprüfungen vollständig aus. Damit werden aber auch alle anderen Resultate hinfällig, welche Jolles nach dem gleichen Verfahren erhalten zu haben angiebt.

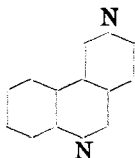
Für mich ist diese Angelegenheit hiermit abgethan.

44. W. Marckwald und H. Dettmer: Ueber das Isochino- β -pyridin.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar 1902.)

Durch Anwendung der Skraup'schen Chinolin- und der Doebner-v. Miller'schen Chinaldin-Synthese auf das γ -Amidochinaldin hat W. Marckwald²⁾ Verbindungen vom Typus



dargestellt und als Chinochinoline bezeichnet. Für solche Verbindungen hat neuerdings Willgerodt³⁾ eine andere Nomenclatur in Vorschlag gebracht, der wir uns im Folgenden anschliessen werden.

¹⁾ Jolles, Zeitschr. für physiolog. Chem. 34, 30.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 1 [1894].

³⁾ Chemiker-Zeitung 24, 311 und 437 [1900]. Hr. Willgerodt kündigt in dieser Abhandlung Versuche an, welche die Frage entscheiden sollen, ob sich bei der Anwendung der Skraup'schen Reaction auf substituirte Phenylendiamine nur Chinochinoline von phenanthrenartiger oder auch solche von anthracenartiger Constitution bilden könnten. Der Autor hat offenbar