

Nadeln kam. Die Amino-säure gewann man daraus durch Eindampfen mit Ammoniak im Vakuum.

Sie verlor bei 100°, 15 mm, 16.7, 16.2, 16.6; ber. für $4\text{H}_2\text{O}$: 16.0%.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ (378).

Ber. C 69.85, H 5.82, N 7.40.
Gef. „ 69.6*, 68.7*, 69.1*, 69.6, 69.7, „ 6.1*, 5.9*, 5.8*, 6.0, 6.1, „ 7.7*, 7.9*, 7.7*.

Die alten Analysen sind mit * bezeichnet.

Das Sulfat verlor 9.4, 9.5. Ber. für $5\text{H}_2\text{O}$: 9.53%.

($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$), H_2SO_4 (854). Ber. C 61.82, H 5.40. Gef. C 61.01*, 61.69, H 5.84*, 5.36.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, HBr (459). Ber. N 6.10. Gef. N 6.26*¹²).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, HCl (414.5). Ber. N 6.75. Gef. N 7.07*¹³).

Der salzsaure Äthylester verlor 7.7%.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, HCl (442.5). Ber. C 65.09, H 6.12, OC_2H_5 10.2.
Gef. „ 64.05*, „ 6.47*, „ 10.04*.

Jodmethylat des Esters¹³):

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, CH_3J (548). Ber. C 54.74, H 5.30. Gef. C 54.29*, H 5.47*.

Dihydro-strychnin-*p*-carbonsäure.

Verlust 9.2, 8.7, 8.5%; ber. für $2\text{H}_2\text{O}$: 8.65%.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ (380). Ber. C 69.47, H 6.32. Gef. C 68.8*, 69.1, 69.4, H 6.34*, 6.33, 6.4.

Das Perchlorat bildete schiefe Prismen und Sterne daraus, löslich zu 10 Tln. heißem und in < 25 Tln. kaltem Wasser; noch schwerer in *n*- HClO_4 .

Verlust 100°: 8.6%.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, HClO_4 (480.5). Ber. C 54.94, H 5.20. Gef. C 54.83, H 5.33.

Das reinste Hydrochlorid hatte: $[\alpha]_D^{15} = +32.9^\circ/\text{d}$.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben R. Robinson und L. H. Briggs¹⁴) die Säure $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ durch CrO_3 -Oxydation des Hexahydro-strychnins erhalten. Die von ihnen vorgeschlagene Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ und die Annahme, das Carboxyl sei aus einer CH_3 -Gruppe entstanden, scheinen durch unsere Ergebnisse widerlegt zu sein.

47. Friedrich L. Hahn: Eine eigenartige Adsorptions- und Pepsitations-Reaktion des Calciumoxalats. — Farbnachweis für Calcium neben Strontium.

(Eingegangen am 30. Dezember 1931.)

Eine Reaktion, bei der sich so nahe verwandte Elemente wie Calcium und Strontium nicht abgestuft, sondern grundverschieden verhalten, darf wohl über ihren analytischen Wert hinaus aus allgemeinen Gründen Beachtung beanspruchen, ganz besonders, wenn sie in ihrem Aufbau so eigenartig ist, wie die im folgenden beschriebene.

Eine alkalische Lösung von 1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon ist rotviolett gefärbt und gibt mit Magnesium- oder Berylliumsalzen rein und kräftig kornblumenblau gefärbte Farblacke¹⁾. Oxyd und Carbonat

¹²) B. 63, 3188 [1930].

¹³) B. 64, 2161 [1931].

¹⁴) Journ. chem. Soc. London 1931, 3160.

¹⁾ F. Hahn, B. 57, 1394 [1924] (mit H. Wolf und G. Jaeger); Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 127 [1929]. — H. Fischer, Ztschr. analyt. Chem. 78, 54 [1928].

des Calciums aber färben sich mit dieser Lösung nur ganz schwach lila an. Es war deshalb im höchsten Maße überraschend, daß Calciumcarbonat unter einer ammoniakalischen oder soda-alkalischen Lösung des Farbstoffes sich kräftig blau bis blauschwarz anfärbte, sobald die Lösung gleichzeitig noch Oxalat enthielt. Noch sonderbarer aber ist, daß nicht etwa nur Calciumoxalat während der Bildung den Farbstoff einbaut, sondern daß sogar fertige, so grob körnig wie möglich ausgefällte Krystalle sich unter der Farbstoff-Lösung kräftig und rein kornblumenblau anfärben und dabei offensichtlich selbst zum Teil peptisiert werden. Auch die überstehende Lösung nimmt nämlich eine tiefe und rein blaue Farbe an²⁾. Gelegentlich kommt sie über dem Bodenkörper zum Gesteigen, so daß man das Reagensglas umkehren kann; in anderen Fällen scheidet sie ein leuchtend blaues, feinflockiges Gerinnsel ab, zwischen dem farblose Flüssigkeit steht; die Einzelheiten hängen offenbar von kleinen Zufälligkeiten ab. Stets aber kann man durch mehrfaches Dekantieren mit ca. $n/10$ -Soda-Lösung einen Bodensatz der größten Krystalle erhalten, über denen eine klare und rein blaue Lösung steht.

Interessant ist es, die Einwirkung einer Farbstoff-Lösung ($n/10$ -Soda, halb gesättigt mit Farbstoff) auf Oxalat-Krystalle unter dem Mikroskop zu verfolgen (am Deckglas hängender Tropfen in der Höhlung eines geschliffenen Objektträgers, mit Vaseline abgedichtet und gegen Verdunsten geschützt. Etwa 300-fache Vergrößerung). Die Krystalle erscheinen zunächst klar und hell in der rotvioletten Lösung. Nach einiger Zeit (1–3 Stdn.) bemerkt man bei leichtem Auf- und Abdrehen des Triebes, daß einige sich dunkel anfärben; dies schreitet fort. Am nächsten Tage war die entfärbte Flüssigkeit von einem feinen blauen Gewebe durchzogen.

Weder andere schwer lösliche Calciumsalze (Carbonat, Sulfat, Ferrocyanid), noch die Oxalate von Strontium oder Barium geben eine ähnliche Reaktion; sie eignet sich also zur Erkennung von Calcium auch unter erschwerenden Bedingungen. Da die Reaktion nur mit abgeschiedenem Calciumoxalat eintritt, ist sie nicht empfindlicher, als das Auftreten einer Oxalat-Trübung an sich, wohl aber kann sie eindeutiger und damit bei Anwesenheit von viel Strontium auch merklich empfindlicher sein.

Durchführung der Probe.

Farbstoff-Lösung. Chinalizarin in ca. 1-n. NH_3 gelöst bis etwa zur Farbtiefe einer $n/10$ - KMnO_4 -Lösung (ca. 50 mg in 100 ccm). Von dieser Lösung 2–3 Tropfen je ccm Analysen-Lösung.

Calcium allein: 1, 0.5, und 0.2 mg Ca je ccm geben, tropfenweise mit Ammoniumoxalat versetzt, eine starke, mittlere und schwache Trübung. Die gleichen Proben, bei Gegenwart von Farbstoff-Lösung durchgeführt, zeigen gegen oxalat-freie Vergleichslösungen eine starke, eine deutlich erkennbare und eine kaum kenntliche Umfärbung nach blau (nach einigem Stehen).

Calcium neben Strontium: Bei nicht zu kleinen Mengen Calcium ist der Unterschied gegen calcium-freie Strontium-Lösung mühelos erkennbar, wenn man die Lösungen heiß mit Farbstoff und einem gelinden Überschuß

²⁾ Fällt man durch Ansäuern der filtrierten Lösung den Farbstoff aus, so enthält sie weder Calcium noch Oxalsäure in merklichen Mengen; es kann sich also nicht etwa um eine stöchiometrische Umsetzung des Farbstoffes mit dem Bodenkörper handeln.

an Oxalat versetzt und einige Zeit stehen läßt. — Bis herab zu 0.5 % Ca (10 mg Sr + 0.05 mg Ca je ccm) gelingt der Nachweis in folgender Ausführungsform: Die zu prüfende Lösung (5 ccm) wird ammoniakalisch gemacht und mit etwa 0.5 g festem Natriumthiosulfat bis ans Sieden erhitzt. Dann wird konz. Ammoniumsulfat-Lösung zugetropft, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt³⁾ und Farbstoff-Lösung zugegeben⁴⁾. Nun verteilt man Lösung und Niederschlag durch mehrfaches Hin- und Hergießen annähernd gleichmäßig auf 2 Reagensgläser, die selbstverständlich völlig gleich gefärbt erscheinen und diese Gleichheit zunächst auch beibehalten, wenn dem einen 2–3 Tropfen gesättigtes Ammoniumoxalat-Lösung zugesetzt werden. Allmählich aber (Erwärmen beschleunigt) färbt sich in dem oxalat-haltigen Glas der Bodenkörper blau an; man erkennt den Unterschied sowohl beim Aufschütteln (gegen einen weißen Hintergrund, Rücken zum Fenster), besonders leicht aber bei abgesetztem Niederschlag und Betrachtung von unten (Spiegel). Im Oxalat-Glas ist der Niederschlag gegen die Lösung deutlich blau (manchmal etwas grünstichig), im anderen erscheint er weiß oder, mit der Lösung verglichen, sogar etwas rötlich angefärbt. Der Unterschied zwischen den beiden Gläsern ist bei dieser Art der Betrachtung bei 0.5 % Ca noch überaus deutlich; bei calcium-freiem Strontium ist in oxalat-haltiger und oxalat-freier Lösung der Niederschlag völlig gleich gefärbt.

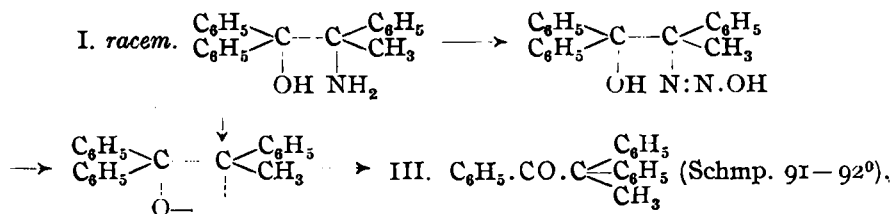
Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität.

48. Alex. McKenzie und James Robertson Myles:
Pinakolin-Desaminierung, I. Mitteil.: Einwirkung von salpetriger
Säure auf Amino-alkohole, die sich von der α -Amino-hydratropasäure ableiten.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews University.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1931.)

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-alkohole, die durch Reaktion von Phenyl- und *p*-Tolyl-magnesiumbromid mit α -Amino-hydratropasäure-äthylester hergestellt wurden. In keiner dieser Umsetzungen mit salpetriger Säure wurde die Aminogruppe durch Hydroxyl unter Bildung des entsprechenden Pinakols ersetzt, sondern es bildeten sich Ketone, so daß wir hier die ersten Beispiele einer sog. Pinakolin-Desaminierung vor uns haben. In Analogie mit der früher als Arbeits-Hypothese für den Mechanismus der Semi-pinakolin-Desaminierung¹⁾ aufgestellten Interpretation können die Umwandlungen wie folgt dargestellt werden:



³⁾ Ohne Thiosulfat fällt der Niederschlag erst gequollen, mit diesem Zusatz sofort feinpulverig. ⁴⁾ Blaufärbung an dieser Stelle ist Magnesium.

¹⁾ vergl. z. B. McKenzie, Roger u. Wills, Journ. chem. Soc. London 1926, 779.