

Das oben erwähnte Biscumarin ist als Doppellacton aufzufassen. Die alkylirten Biscumarsäuren können ein solches nicht liefern; sie werden daher auch durch Eisessig nicht verändert.

Strassburg i. E., 29. Februar 1904. Chemisches Institut der Universität.

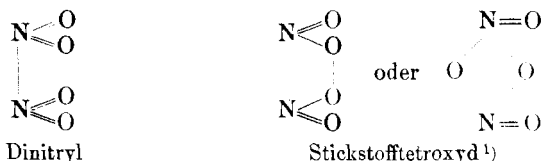
#### 214. W. Neelmeier:

##### Ueber die Einwirkung von Jod auf Silbernitrit.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 12. März 1901.)

Um zu einem Dinitryl zu gelangen, welches mit dem gewöhnlichen Stickstofftetroxyd isomer sein könnte,



habe ich Jod auf Silbernitrit einwirken lassen.

Das Dinitryl sollte sich von dem bekannten Salpetersalpetrigsäureanhydrid, wenn nicht anders, so doch dadurch unterscheiden, dass es gegen Permanganat und vor allem gegen Alkalilauge oder Wasser beständig ist.

Ich fand, dass Jod und Silbernitrit schon bei Zimmertemperatur mit einander reagiren. Das rothbraune Gas, das sich dabei bildet, ist jedoch identisch mit dem bekannten Stickstoff-Tetroxyd bezw. -Dioxyd. Die Reaction verläuft quantitativ.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass trocknes Silbernitrit mit weniger als der berechneten Menge trocknen Jods in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels geschüttelt wurde, bis das Jod aufgebraucht war. Ein aliquoter Theil der durch Stickstoffdioxyd braun gefärbten Lösung wird mit der Pipette herausgenommen und sofort mit überschüssiger verdünnter Natronlauge (aus Natronlauge ex met. dargestellt) geschüttelt. In dieser alkalischen Lösung bestimmte ich den Gesamtstickstoff durch Ueberführung in Ammoniak und das Nitrit durch Titration mit Permanganat, woraus sich

<sup>1)</sup> Ueber die Constitutionsformel vergl. E. Divers, Trans. chem. Soc. 85, 110 [1904].

die Menge von Stickstofftetroxyd, das sich bei der Einwirkung von Jod auf Silbernitrit gebildet hat, berechnen lässt.

Als Lösungsmittel wurde zunächst Ligroïn benutzt, welches durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Soda von ungesättigten Verbindungen befreit war.

1. 10 g Jod, 15 g Silbernitrit, 200 ccm Ligroïn. Das Jod war nach eintägigem Schütteln verschwunden. 50 ccm der braunen Lösung wurden in einer Krystallisationsschale verdunstet. Es blieb ein gelbes, mit einigen Kryställchen durchsetztes Oel zurück, das in Wasser mit gelber, in Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich war. Die rothe Farbe wird durch Säuren wieder in gelb verwandelt. Beim Erhitzen des Oeles hinterbleibt schwer verbrennliche Kohle. Es liegt also ein Einwirkungsproduct des Stickstofftetroxyds auf die im Ligroïn enthaltenen Kohlenwasserstoffe vor.

2. Das Ligroïn wurde nun zur weiteren Reinigung mit Caro'scher Säure (auf etwa 500 ccm Ligroïn viermal je 8 g Kaliumpersulfat, 32 g conc. Schwefelsäure, 180—185 ccm Wasser) und Kaliumpermanganat geschüttelt<sup>1)</sup>. Es bildete sich aber bei Wiederholung des Versuches mit 20 g Jod, 30 g Silbernitrit und 400-ccm Ligroïn wieder das nämliche Oel wie bei 1.

Das im Ligroïn gelöste Gas bestand aus 4.135 g  $N_2O_4$  und 0.670 g  $N_2O_3$ .

Es hat also nicht nur eine Anlagerung von Stickstofftetroxyd an Kohlenwasserstoffe des Ligroïns stattgefunden, sondern auch eine Oxydation, was ausser durch die Analyse (Ueberschuss von  $N_2O_3$ ) auch durch die grüne Farbe angezeigt wird, welche die Lösung beim Abkühlen mit Eis annahm.

Das Ligroïn war demnach als Lösungsmittel für die Versuche unbrauchbar. Auch Schwefelkohlenstoff ist nicht verwendbar, da der durch anhaltendes Behandeln mit Permanganat, Quecksilber oder Brom gereinigte Schwefelkohlenstoff sich mit alkoholischer Silbernitrit-Lösung sogar bei Lichtabschluss noch langsam, aber stark schwarz färbt.

Günstigere Resultate erhielt ich bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff.

3. 10.0 g Jod, 15.0 g  $AgNO_2$ . 400 ccm  $CCl_4$ .

Die Reaction geht bedeutend langsamer vor sich als bei Anwendung von Ligroïn. Erst nach dreitägigem Schütteln war die Farbe des Jods verschwunden. Die Lösung ist auch in der Kälte braun gefärbt.

Gesamt-N. Ber. 1.106. Gef. 1.046.

N-Gehalt der Silbersalze. Ber. 0.259. Gef. 0.223.

Das zu diesem Versuche benutzte Silbernitrit hatte sich am Licht etwas geschwärzt. Der Versuch wurde deshalb mit frisch bereitetem Salz wiederholt.

4. 15.0 g Jod, 21.0 g  $AgNO_2$ , 600 ccm  $CCl_4$ .

100 ccm der erhaltenen Lösung von Stickstofftetroxyd wurden im Vacuum abgedunstet. Es hinterblieb kein Rückstand.

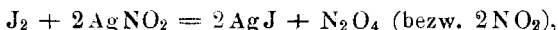
<sup>1)</sup> v. Baeyer, diese Berichte 33, 2496—2497 [1900].

Gesamt-N. Ber. 1.667. Gef. 1.666.

$N_2O_3$ . » 2.262. » 2.265.

Den gefundenen 2.265 g  $N_2O_3$  entsprechen 0.8345 g N; die gleiche Menge Stickstoff muss als Salpetersäure in der Natronlauge vorhanden sein, falls das gesammte ursprüngliche Reactionsproduct aus Stickstofftetroxyd bestanden hat. Man ersieht aus den Zahlen, dass dies bis auf unbedeutende, durch Versuchsfehler bedingte Abweichungen der Fall ist: 0.8315 g Stickstoff als Salpetersäure und 0.8345 g als salpetrige Säure.

Es ergibt sich aus den Analysen, dass das Jod quantitativ nach der Gleichung



mit dem Silbernitrit reagirt hat unter Bildung von Stickstofftetroxyd.

Ber. (auf 15.0 g Jod)  $N_2O_4$  5.476. Gef.  $N_2O_4$  5.474.

Ein isomeres, gegen Natronlauge beständiges Dinitryl ist bei der Reaction nicht entstanden.

Die Anregung zu den Versuchen verdanke ich Hrn. Prof. Vorländer.

## 215. H. Pauly: Zur Kenntniss des Adrenalins. II.

[Aus dem Bonner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 31. März 1904.)

Bezüglich der empirischen Formel des Adrenalins, des blutdrucksteigernden Principis der Nebenniere (von v. Fürth »Suprarenin«, von Abel »Epinephrinhydrat« genannt) besteht eine verschiedenartige Auffassung zwischen Abel<sup>1)</sup> und mir<sup>2)</sup>. Während dieser aus seinen Analysen die Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}NO_3$ ,  $\frac{1}{2}H_2O$  ableitet, beweisen meine Werthe unzweideutig die von Aldrich<sup>3)</sup> zuerst aufgestellte Formel  $C_9H_{13}NO_3$ . Abgesehen von dem von Abel angenommenen  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, weichen die beiden Formeln nur wenig in ihrer procentischen Zusammensetzung von einander ab; während die Werthe für C und H unter einander Differenzen von nur 0.19 bezw. 0.24 pCt. aufweisen, ist allein der Stickstoffgehalt ausschlaggebend, da die Formel  $C_{10}H_{13}NO_3$ ,  $\frac{1}{2}H_2O$  6.86 pCt.,  $C_9H_{13}NO_3$  aber 7.65 pCt. Stickstoff verlangt.

Im Anschluss an eine kürzlich gemachte Mittheilung über ein Abbauproduct des »Epinephrins« unterzieht nun Abel<sup>4)</sup> die schwebende

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1839 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2944 [1903].

<sup>3)</sup> The American Journal of Physiologie 5, 457 [1901].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 368 [1904].