

gingen etwa 40 g Phenol mit Wasserdampf über. Der Rückstand wurde auf Ton getrocknet; die weißen Krystalle wurden aus Alkohol, Ligroin und Petroläther umkrystallisiert und schmolzen bei 82°.

Äquivalente Mengen dieser Substanz und Acetylchlorid wurden in Benzol-lösung unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt, sodann in Wasser gegossen, die Säure mit Natriumcarbonat abgestumpft und ausgeäthert. Nach dem Entfernen des Äthers wurden Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen zwischen 71—72° schmolzen (siehe Rössing, l. c.); nach Umkrystallisieren aus Petroläther schmolzen sie bei 82°.

### 353. B. Glassmann:

#### Zur Kenntnis der Chromate des Berylliums.

(Eingegangen am 13. Mai 1907).

Bei einem Metalle, das, wie Beryllium, so viele Analogien teils mit dem Magnesium<sup>1)</sup>, teils mit dem Aluminium zeigt, mußte es nicht uninteressant erscheinen, zu untersuchen, welchem von beiden es sich in seinen Chromaten nähert, ob dieselben, analog denen des Aluminiums, wenig konstant sind, oder ob sie ähnlich denen des Magnesiums wohl charakterisierte Körper bilden.

So löst sich das Aluminiumhydroxyd in Chromsäure<sup>2)</sup>. Die Lösung enthält nach Maus (Pogg. Ann. **11**, 8) auf 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 CrO<sub>3</sub>. Aluminiumsalze werden durch Kaliumchromat gelb gefällt. Nach Fairlie (Journ. Chem. Soc. **4**, 300; Journ. prakt. Chem. **55**, 255) hat der Niederschlag die Zusammensetzung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CrO<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O und wird durch Wasser zersetzt. Dieselbe Verbindung entsteht beim Eindampfen obiger Lösung als harzartige Masse (Elliot und Storer, V. pr. Pharm. **10**, 539). Über die Chromate des Berylliums existiert in der Literatur nur eine einzige Notiz von Atterberg<sup>3)</sup> (Jahresber. **1873**, 258), laut welcher das Berylliumhydroxyd sich in Chromsäure löst; die tiefrote Flüssigkeit ist aber nicht zur Krystallisation zu bringen. Aus Berylliumsulfatlösung wird durch neutrales Kaliumchromat ein gelbes, basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung gefällt.

#### Eigene Untersuchungen.

##### Synthese des neutralen Berylliumchromats.

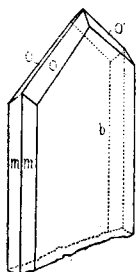
Ca. 5.0 g Chromsäure wurden in konzentrierter, wäßriger Lösung unter Erwärmen mit Berylliumcarbonat neutralisiert und die erhaltene

<sup>1)</sup> Vergl. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie Bd. III, S. 580.

<sup>2)</sup> Vergl. Dammer, Bd. III, 585.

<sup>3)</sup> Vergl. Ladenburg, Handw. d. Chem. Bd. III, 20.

Lösung bis zur Krystallisation eingedampft, die ausgeschiedenen Krystalle auf einer Tonplatte von der Mutterlauge befreit und bei 100° getrocknet.



(Neutrales Berylliumchromat.)

Analyse der Krystalle. Die Chromsäurebestimmung wurde durch Fällung als Mercurichromat aus schwach salpetersaurer Lösung und Wägen des Chromoxyds ausgeführt und in dem Filtrate, nach Ausfällung des Quecksilbers als Chlorür, das Beryllium in üblicher Weise bestimmt.

0.2351 g Sbst.: 0.1250 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.0416 g BeO.

$\text{BeCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{CrO}_3$  69.88, BeO 17.54,  $\text{H}_2\text{O}$  12.58.

Gef. » 69.94, » 17.71, » 12.35.

(Aus der Differenz.)

Das  $\text{BeCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  repräsentiert rötlichgelbe, monokline Krystalle, die durch Wasser unter Abscheidung eines gelben, basischen Chromats völlig zersetzt werden. Beobachtet:

$$m = \infty P, \quad b = \infty P \infty, \quad c = \pm 9 P 9.$$

Das basische Berylliumchromat, welches durch Zersetzung des neutralen Chromats mit Wasser unter Erhitzen, wobei in Lösung nur noch vorherrschend Chromsäure zurückbleibt, oder durch Fällung einer Berylliumsulfatlösung mit Ammoniumchromat erhalten wurde, repräsentiert ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches, bei 100° getrocknet und nach der obigen Methode analysiert, die konstante Zusammensetzung  $\text{BeCrO}_4 \cdot 6\text{Be}(\text{OH})_2$  hat, wie sich aus folgenden Resultaten ergibt:

0.2134 g Sbst.: 0.0424 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.0975 g BeO. — 0.3257 g Sbst.: 0.0651 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.1199 g BeO.

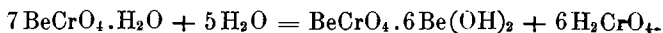
$\text{BeCrO}_4 \cdot 6\text{Be}(\text{OH})_2$ .

Ber.  $\text{CrO}_3$  26.06, BeO 45.79,  $\text{H}_2\text{O}$  28.15.

Gef. » 26.15, 26.31, » 45.69, 45.57, » 28.16, 28.12.

(Aus der Differenz.)

Mithin ist die Zersetzung des neutralen Chromats durch Wasser nach der folgenden Gleichung zu formulieren:



Bei Hinzugabe eines Überschusses an Chromsäure geht das basische Salz wieder in Lösung.

Saure Chromate konnten nicht dargestellt werden; es resultierten unkrystallisierbare Lösungen.

Wir haben mithin ein neutrales Berylliumchromat,  $\text{BeCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dessen Zusammensetzung völlig analog ist der des bei 100° getrock-

neten Magnesiumchromats,  $MgCrO_4 \cdot H_2O^1$ ), und — entgegen den Angaben von Atterberg — ein stabiles basisches Salz der konstanten Zusammensetzung  $BeCrO_4 \cdot 6Be(OH)_2$ .

Hrn. Prof. Dr. S. M. Tanatar danke ich für das Interesse, welches er ständig meinen Arbeiten entgegenbringt.

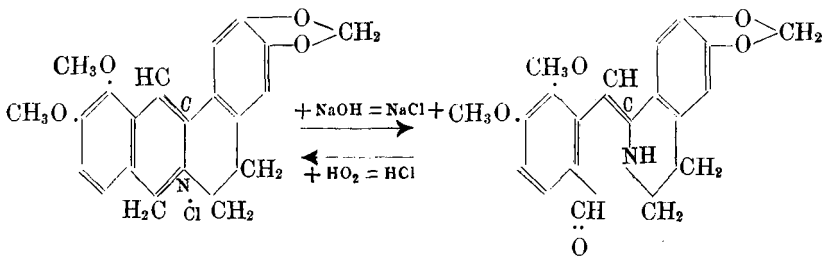
Odessa, den 7. Mai 1907. Privatlaboratorium des Verfassers.

### 354. Martin Freund und Fritz Mayer: Über Homologe des Berberins und Canadins.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 10. Mai 1907.)

Auf Grund seiner erschöpfenden Untersuchungen hat Perkin<sup>2)</sup> für das Berberin eine Formel aufgestellt, welche neuerdings von Gadamer<sup>3)</sup> modifiziert worden ist. Demzufolge sind die Berberinsalze als Isochinolin-Ammoniumverbindungen aufzufassen, welche — in derselben Weise wie beim Übergang der Kotarninsalze in Kotarnin — durch Alkali unter Öffnung des Isochinolinringes zerlegt werden. Das freie Alkaloid — von Gadamer als Berberinal bezeichnet — ist danach als Aldehyd zu betrachten, welcher mit Säuren unter Ringschließung wieder die ursprünglichen Salze zurückbildet:



Zum Berberin, welches in der Natur sehr verbreitet ist, stehen einige andere Alkaloide in nächster Beziehung: Das Canadin, welches sich neben Hydrastin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* vorfindet, ist Tetrahydroberberin und kann durch Reduktion von Berberin her-

<sup>1)</sup> Abbot, Amer. Journ. of Sciences and Arts [3] **14**, 281 und Dammer, loc. cit.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **55**, 63; **57**, 991.

<sup>3)</sup> Ar. **239**, 657; Chem.-Ztg. **26**, 291.