

stallinisches Pulver zu Boden. 8. Eisenchlorid. Die unmittelbar entstehende Fällung sieht anfangs braunrot aus. Nach und nach wird sie dichter, schwach hellbraun und mikrokristallinisch. 9. Kobaltsulfat. Sofort fällt ein rötlichweißes, amorphes Umsetzungsprodukt aus. 10. Mercurichlorid. Es entstehen weiße, mikroskopische, gefiederte Nadelchen. 11. Mercuronitrat. Der Niederschlag ist weiß und amorph. 12. Kupfersulfat. Fällung ist grün, amorph. 13. Cadmiumsulfat. Fällung ist weiß, amorph. 14. Silbernitrat. Fällung ist weiß, amorph¹⁾.

4-Hydroxy-6-phenyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin ist leicht löslich in kochendem Eisessig, schwieriger in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform und nicht in Äther und Ligroin.

0.1562 g Subst. (Schmp. 283°): 0.3547 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1213 g Subst.: 29.3 ccm N (25°, 737 mm).

C₁₁H₈ON₄. Ber. C 62.27, H 3.78, N 26.40.

Gef. » 61.93, » 4.01, » 26.83.

Prod.-Schmp. 243—244°.

C₁₅H₁₄O₂N₈.

Ber. C 53.20, H 4.16, N 33.19.

Gef. » 54.42, 54.33, 54.24, » 3.69, 4.25, 3.88, » 33.76, 33.74.

384. H. Kiliani und Fr. Eisenlohr: Über die Produkte aus Milchzucker und Calciumhydroxyd.

[Aus der Medizinischen Abteilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Juli 1909.)

Die direkte Entwirrung aller in der Übersicht bezeichneten Produkte bietet außergewöhnliche Schwierigkeiten²⁾, deshalb wurde vor einem Jahre versucht, die voraussichtlich leichter faßbaren Oxydationsprodukte der noch nicht aufgeklärten »Rest«-Stoffe zu erforschen, wobei alsbald ohne Schwierigkeit *l*-Weinsäure, eine dreibasische Säure C₆H₈O₈ und eine zweibasische C₆H₁₀O₇ aufgefunden wurden³⁾. Bei der Säure C₆H₈O₈ ergab sich zugleich, daß sie beim Erhitzen leicht Kohlensäure abspaltet und zwei Dioxyglutarsäuren liefert; betreffs der letzteren wurde dann nachträglich festgestellt, daß sie identisch sind mit den früher aus dem Oxydationsprodukte des Isosaccharins analog gewonnenen Säuren⁴⁾, folglich mußte die l. c. beschriebene

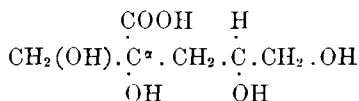
¹⁾ Die meisten der zuerst amorphen Niederschläge wandeln sich aber im Laufe von etwa 14 Tagen langsam in kristallinische um, von denen sich das Mangansalz durch seine zentimeterlangen Nadeln auszeichnet.

²⁾ Diese Berichte **41**, 158 [1908]. ³⁾ Diese Berichte **41**, 2650 [1908].

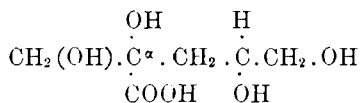
⁴⁾ Kiliani und Matthes, diese Berichte **40**, 1238 [1907].

dreibasische Säure $C_6H_8O_8$ trotz der beobachteten kleinen Abweichungen in den Eigenschaften doch ihrerseits identisch sein mit der Säure aus Isosaccharin. Sobald aber dies feststand, gab es bezüglich der Konfiguration der Stammsubstanz (des betr. Milchsuckerproduktes), wenn letztere wirklich verschieden war vom Isosaccharin, nur mehr zwei Möglichkeiten:

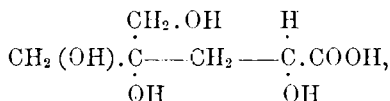
1. Wenn Isosaccharinsäure



ist, dann müßte das neue Produkt



sein, d. h. bezüglich des α -C-Atoms ein Spiegelbild, oder 2. die neue Saccharinsäure müßte das Carboxyl am anderen Ende enthalten,



denn nur in diesen beiden Fällen können die entsprechenden dreibasischen Säuren und die aus ihnen gewinnbaren α, γ -Dioxyglutarsäuren identisch sein. Im Falle 1 war nach allgemeiner Erfahrung zu erwarten, daß die Eigenschaften der gesuchten Stammsubstanz nicht allzusehr von jenen der Isosaccharinsäure abweichen würden, d. h. es war auf ein kristallisierbares und wohl auch schwer lösliches Calcium- und ein ebensolches Chinin-Salz zu rechnen; größere Differenzen waren dagegen im Fall 2 vor auszusehen und deshalb hielten wir es für angezeigt, behufs Ermittlung der Stammsubstanz trotz des früheren negativen Befundes (l. c. 2654) in erster Linie doch nochmals den aus Milchsucker und Kalk gewonnenen Säure-»Auszug II« mittels der Calciumsalz-Methode zu untersuchen:

120 g »Auszug II« + 1 l Wasser + 30 g Calciumcarbonat wurden 3 Stunden im kochenden Wasser, dann noch $\frac{3}{4}$ Stunden auf Heiztrichter direkt zum Kochen erhitzt, wobei nur eine geringe Menge von Calciumcarbonat ungelöst blieb; ein Teil der filtrierten Lösung, bis zur Hautbildung verdampft, lieferte ebensowenig wie früher, eine Ausscheidung von schwer löslichem Calciumsalz; als aber die Hauptmenge der Lösung nach Verdampfung auf 275 g im Kolben allmählich mit 54 g Alkohol vermischt und nach Impfung mit Calcium-Isosaccharinat unter Schutz vor Verdunstung 14 Tage aufbewahrt wurde, schieden

sich doch allmählich 7.43 g fein nadeliges Calciumsalz aus, und das zugehörige Lacton erwies sich durch Krystallform, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen als das bekannte Isosaccharin, woraus neuerdings erhellet, daß die auch nur annähernd quantitative Trennung der hier zu bearbeitenden Säuregemische eine außerordentlich schwierige Aufgabe ist¹⁾.

Die eingangs erwähnte zweibasische Säure $C_6H_{10}O_7$ war schon l. c. unzweideutig als neue Verbindung erkannt worden; jetzt wurde außerdem das Drehungsvermögen bestimmt: für $c = 3.752$ im 2-dm-Rohr war $\alpha = +1.335^\circ$, also $[\alpha]_D = +17.7^{02}$. Von der Substanz standen noch ca. 6 g zur Verfügung; mit dieser relativ kleinen Menge wollten wir, so weit als irgend möglich, die Konstitution aufklären, um die mühsame und sehr zeitraubende Neu-Darstellung zu ersparen. Dies gelang auch auf Grund folgender Erwägungen:

Abgesehen von Raum-Isomeren sind 17 verschiedenartig konstituierte zweibasische Säuren $C_6H_{10}O_7$ möglich; diese lassen sich in 4 Gruppen teilen: I. Säuren mit 2 Carboxylen am gleichen C: 4 Säuren, welche beim Kochen ihrer 30–50-proz. Lösung Kohlensäure abspalten müßten, II. Säuren mit endständigem CH_3 (außer den 2 Carboxylen): 3 Säuren, nicht angreifbar durch verdünnte Salpetersäure, wohl aber von konzentrierter, im letzteren Falle unter Abspaltung von 1 C-Atom; III. Säuren mit endständigem CH_2OH , welche schon durch verdünnte Salpetersäure in dreibasische Säuren umwandelbar sein müßten: 8 Säuren, unterscheidbar durch das Verhalten ihrer Oxydationsprodukte entweder beim Erhitzen für sich (Kohlensäure-Abspaltung) oder mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure; IV. 2 Trioxyadipinsäuren mit normaler C-Kette, wovon die eine das CH_2 in α -, die andere in β -Stellung enthält, beide bei der Reduktion *n*-Adipinsäure liefernd.

1) Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das Strontiumsals des Isosaccharins bereitet durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen der wäßrigen Lactonlösung mit Strontiumcarbonat. Beim direkten Eindampfen zu mäßig starker Konzentration entstehen einige derbe Warzen, welche beim Erkalten von dickem, undeutlich krystallinischem Brei eingehüllt werden. Charakteristische Krystallisation erhält man in folgender Weise: Die bis zur Konzentration 1:12 verdampfte Salzlösung wird allmählich mit 24 Teilen 95-prozentigem Alkohol vermischt; sofort Beginn der Krystallisation, bei ruhigem Stehenlassen aber erst nach ca. 30 Stunden beendet, Krusten von stark glänzenden, derben Säulchen ohne Krystallwasser.

2) Für die Trioxyadipinsäure aus Metasaccharin ergab sich bei $c = 4.405$ im 2-dm-Rohr $\alpha = +1.99^\circ$, folglich $[\alpha]_D = +22.6^\circ$

Demgemäß wurden 4 g der zu untersuchenden Säure $C_6H_{10}O_7$ zuerst in 33-prozentiger wäßriger Lösung 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Da kein Kohlendioxyd auftrat, waren die 4 Säuren unter I ausgeschlossen; dann wurde die Lösung zur Trockne verdampft und die zurückgewonnene Säure mit 2 Teilen verdünnter Salpetersäure (1.2) 15 Stunden auf 45° erhitzt; das Ausbleiben jeglicher Oxydation berechtigte zum Schlusse, daß auch die 8 Säuren unter III nicht in Frage kommen. Endlich wurde die salpetersäure Lösung direkt auf dem Wasserbade verdampft, wobei die anfangs verdünnte Salpetersäure bekanntlich allmählich zur konzentrierten wird. Wieder keine Spur von NO_2 -Entwicklung, folglich war es mindestens höchst unwahrscheinlich, daß eine der 3 Säuren aus Gruppe II vorlag, und das Ausgangsmaterial mußte demnach eine normale Trioxyadipinsäure sein. Dies wurde schließlich noch direkt bewiesen durch Reduktion des gleichen Säurematerials, welches durch sorgfältiges Austrocknen von aller Salpetersäure befreit war.

4 g $C_6H_{10}O_7$ + 80 g konz. JH (1.7) + 4 g roter Phosphor wurden 12 Stunden unter Rückfluß gekocht, aus der durch Glaswolle filtrierten Lösung das Jod als Jodsilber abgeschieden, die Säurelösung auf ca. 15 cm verdampft und 6-mal mit Äther geschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren verblieben farblose Krystalle (auf Ton vom anhaftenden Sirup befreit) vom Schmp. 146° (statt $148-149^\circ$); daß trotz dieser kleinen Abweichung *n.*-Adipinsäure vorlag, bewies unzweideutig die Darstellung und Analyse des Calciumsalzes:

0.12 g Säure + H_2O + NH_3 über Schwefelsäure gestellt bis zur Verdunstung des überschüssigen Ammoniaks, ferner ebenda konzentriert bis ca. 1:25, vermischt mit der ber. Menge Chlorcalcium (1:10) und mit ca. 25 Teilen Alkohol (bezogen auf NH_4 -Salz) lieferten rasch reichliche Krystallisation von Nadel-Wärzchen, sehr befördert durch Reiben der Wand, leicht auswaschbar durch 50-proz. Alkohol.

0.1082 g lufttr. Salz verlieren bei 110° rasch 0.0099 g H_2O und geben unter ruhigem Verglimmen 0.0297 g CaO , entsprechend 9.15% H_2O und 19.62% Ca . Ber. für $C_6H_8O_4Ca \cdot H_2O$: 8.91% H_2O und 19.35% Ca).

Ein noch vorhandener Rest der früher aus Metasaccharin gewonnenen Adipinsäure²⁾, ganz ebenso behandelt, verhielt sich völlig gleich. Die im Vorjahre aus den Milchzuckerprodukten gewonnene neue Säure $C_6H_{10}O_7$ ist also sicher eine *n.*-Trioxyadipinsäure. Ihre Salze zeigen gemäß früherer Beschreibung (l. c.) mehr Ähnlichkeit mit jenen der analogen Säure aus Metasaccharin als mit den Salzen der Trioxyadipinsäure aus Digitalonsäure³⁾, weshalb man ver-

¹⁾ Vergl. Dieterle und Hell, diese Berichte **17**, 2224 [1884].

²⁾ Diese Berichte **18**, 645 [1885]. ³⁾ Diese Berichte **38**, 3621 [1905].

muten darf, daß auch die neue Säure das CH_2 in β -Stellung enthält, und endlich muß gefolgert werden, daß unter den Milchzuckerprodukten neben dem Metasaccharin noch eine weitere Saccharinsäure mit normaler Kohlenstoff-Kette vorhanden ist, wahrscheinlich aber in wesentlich geringerer Menge. Es wurde auch schon versucht, dieses neue Saccharin aus dem entsprechenden »Auszug IV« (s. l. c. 2651, 2655) abzuscheiden, aber bisher ohne Erfolg.

Die weitere Verfolgung der anfänglich viel versprechenden Salpetersäure-Oxydationsmethode zur Aufklärung der Milchzucker-Kalk-Produkte brachte übrigens doch eine Enttäuschung: Die Salpetersäure liefert in diesem Falle wieder durchweg recht komplizierte Säure-Gemische, deren Zerlegung besonders dadurch erschwert wird, daß von jedem einzelnen Bestandteile des Ausgangsmaterials ein mehr oder minder großer Prozentsatz unangegriffen bleibt, oder ungenügend oxydiert wird. Deshalb wurde neuerdings nach einem anderen, besser geeigneten Oxydationsmittel gesucht, hauptsächlich mit dem Wunsche, hierdurch nur die früher charakterisierten »labilen« Stoffe weg zu oxydieren, während die verschiedenen Saccharine als solche unverändert bleiben sollten: Es ist möglich, daß dies erreicht werden kann durch Anwendung von Hydroperoxyd; löst man nämlich die früher als »Auszug II, III, IV« bezeichneten Säure-Fractionen jeweils in Kolben im gleichen Gewichte 30% Hydroperoxyd und läßt lose bedeckt stehen, so verschwindet in 24—36 Stunden die ursprünglich tiefdunkle Färbung ohne merkliche Gasentwicklung, die Lösungen sind schließlich rein goldgelb und färben sich auch nicht mehr dunkel beim darauffolgenden Verdampfen zum Sirup. Direkte Krystallisation wurde freilich aus letzterem bisher nicht erhalten, es erscheint aber der Mühe wert, diesen Weg genauer zu verfolgen.

Auffällig erscheint noch ein negatives Resultat anderer Art bei den einschlägigen Zuckerarbeiten: Tollens und Wiegand haben in einer sehr interessanten Arbeit¹⁾ gezeigt, daß Formaldehyd + Acetaldehyd + Kalkhydrat in verdünnter Lösung eine reichliche Menge des sogenannten Penta-Erythrits, $\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_4$, liefern. Da andererseits als feststehend angenommen werden darf, daß die Zuckerarten bei der Einwirkung von Hydroxylionen zuerst in niedriger molekulare Spaltstücke von Aldehydcharakter zerfallen²⁾, und da Tollens und Wiegand ihr Produkt auch bei konzentrierterer Mischung (l. c. Versuch 1), wie wir sie zur Gewinnung der Saccharine verwenden, noch mit ca. 5% Ausbeute erhalten haben, sollte man erwarten, daß ana-

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 316.

²⁾ S. besonders Windaus, diese Berichte 39, 3887 [1906].

loge Alkohole mit verzweigter Kohlenstoff-Kette als Kondensationsprodukte der ersten Spaltstücke unter den Zuckerkalk-Produkten aufzufinden sein müßten. Bisher wurde aber sowohl beim Milchzucker wie beim Traubenzucker vergeblich nach solchen gefahndet; übrigens befinden sich Versuche mit verdünnteren Mischungen im Gange.

Schließlich haben wir noch unseren Vorrat an Meta- und Parasaccharin benutzt, um deren Phenylhydrazide und Brucinsalze darzustellen und zu charakterisieren. Dies war wünschenswert, weil Sanda¹⁾ beim Metasaccharin eine abnorme Zusammensetzung des Phenylhydrazides (mit 1 Mol. Wasser) gefunden, beim Parasaccharin dagegen überhaupt kein Hydrazid erhalten hatte, ferner weil Nef²⁾ kurze Notizen über Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt der Hydrazide und Brucinsalze brachte, während wir berechtigten Grund zu der Vermutung haben, daß Nefs sogenanntes »Parasaccharin« nicht identisch ist mit dem unserigen³⁾.

Phenylhydrazide. a) Metasaccharin. 1 Teil fein gepulvertes Lacton + 3 Teile 95-prozentigen Alkohol + 0.8 Teile Phenylhydrazin liefern zuerst klare Lösung, welche sich aber in 2—3 Tagen in eine blumenkohllartige Krystallmasse verwandelt. Durch Verrühren mit Äther, Absaugen und reichliches Waschen mit Äther erhält man annähernd reines Produkt, leicht löslich im Wasser, schwerer in Äthyl-, wesentlich leichter in Methyl-Alkohol; 1 Teil lufttr. Rohprodukt werden von 5 Teilen Methylalkohol fast völlig gelöst, Zusatz von 10 Teilen gewöhnlichen Äther veranlaßt dann rasch reichliche Bildung von Würzchen (blättrige Krystalle); Schmp. 145^o⁴⁾ ohne Zersetzung; Formel: die zu erwartende ohne Krystallwasser.

0.1863 g lufttr. Subst.: 0.364 g CO₂, 0.1224 g H₂O.

C₁₂H₁₅N₂O₅. Ber. C 53.30, H 6.71.

Gef. » 53.29, » 7.55.

b) Parasaccharin. 1 Teil dicker Lactonsirup + 1 Teil absoluter Alkohol + 0.8 Teil Phenylhydrazin liefern in 2 Tagen keine Krystallisation, ebensowenig nach vorsichtiger Sättigung mit Äther; mehr Äther erzeugt sirupösen Niederschlag, in welchem bei einem Versuche vereinzelte Krystallrossetten (ohne weitere Vermehrung) auftraten, bei einem zweiten aber nicht mehr. Jener Niederschlag ist, auch nach gründlichem Auswaschen mit viel Äther, schwer völlig auszutrocknen, sehr leicht löslich in Wasser, daraus bei freiwilliger Verdunstung nur amorph zu erhalten; auch anderweitige Kry-

¹⁾ Diese Berichte **26**, 1653 [1893]. ²⁾ Ann. d. Chem. **357**, 304, 311

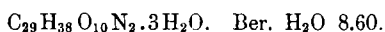
³⁾ Vergl. diese Berichte **41**, 162 [1908].

⁴⁾ Sanda (l. c.) hatte sein Produkt nach der alten Methode durch Erhitzen der wäßrigen Lösung mit Acetat und Eindampfen dargestellt und den Schmp. 100—105^o beobachtet; ein noch vorhandener kleiner Rest seines Präparates (schwach gefärbt) schmolz jetzt bei 108^o, dasselbe ist also zweifellos verschieden von obigem und es bedarf noch der Aufklärung.

stallisationsversuche blieben erfolglos. Jedenfalls ist also das Phenylhydrazid unseres Parasaccharins nur schwer krystallisierbar, während Nefs »*dl*-Parasaccharin« ein »bei 125° schmelzendes Hydrazid« liefern soll (l. c. S. 311).

Brucinsalze. a) Metasaccharin. 1 Teil Lacton + 50 Teile Wasser + ber. Menge Brucin wurden 1½ Stdn. auf kochendem Wasser erhitzt, dann verdampft bis auf 2.5 Teile und im Kolben mit 8.5 Teilen absoluten Alkohols vermischt, so daß jetzt 1 Teil Salz in 10 Teilen 85-prozentigen Alkohols gelöst war. Dazu ließen sich etwas mehr als 5 Teile gew. Äther mischen, bis plötzlich Krystallisation begann: Bei ruhigem Stehenlassen über Nacht unter Schutz vor Verdunstung prächtige Kruste von derben, stark glänzenden, farblosen Krystallen, unterm Mikroskop würfel-ähnlich, vereinzelt auch sechsseitige Tafeln.

I. 0.4841 g lufttrockne Sbst. verlieren im Vakuum 0.0427 g oder 8.82 % H₂O.

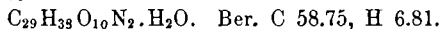


Schmelzpunkt der vakuumtrocknen Sbst. 136°, ohne Verfärbung oder Blasenbildung¹⁾.

II. 0.5626 g lufttrockne Sbst. in 13.6 ccm H₂O, l = 2 dm, $\alpha = -1^\circ$ [α]_D = -12°; hieraus ber. für wasserfreies Salz [α]_D = -13.2°.

b) Parasaccharin. 1 Teil dicker Lactonsirup wurde mit 50 Teilen Wasser verdünnt, in einer Probe der genaue Lactongehalt durch Titration ermittelt, zur Hauptmenge die ber. Menge Brucin gegeben und weiterhin genau ebenso verfahren wie bei a). Hier erfolgte die Bildung der Krystallkruste noch rascher als bei a), sie besteht aber aus kleinen, dicht gelagerten Wäzchen und sieht deshalb weiß aus. Die auf einem Filter gesammelten Krystalle, mit Alkohol-Äther und schließlich nur mit Äther gewaschen, endlich lufttrocken gemacht, erleiden im Gegensatz zu jenen von a) weder im Vakuum noch bei 90° einen Gewichtsverlust; Schmp. 137° ohne Dunkelfärbung, aber unter charakteristischer, starker Blasenbildung, letztere bedingt durch das Entweichen von auffallend fest gebundenem Krystallwasser.

0.2038 g vakuumtrockne Sbst.: 0.4413 g CO₂, 0.1248 g H₂O., entsprechend 59.06 % C, 6.85 % H.



Das Brucinsalz unserer Parasaccharinsäure ist demnach eine völlig andere Substanz als jene von Nef, welche »in durchsichtigen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 193—194°« krystallisieren soll (l. c. S. 311). Die früher geäußerte Vermutung, daß Nefs sogen. »Parasaccharin« ein andersartiges Material ist, wird dadurch neuerdings bekräftigt.

0.5913 g lufttrocknes parasaccharinsaures Brucin in 10 ccm H₂O im 1-dm-Rohr ergaben $\alpha = -1.6^\circ$, folglich [α]_D = -27°, d. h. etwa doppelt so groß wie bei der Meta-Verbindung. Obwohl sich die beiderlei Salze hierdurch, sowie bezüglich des Krystallwassers scharf von einander unterscheiden,

¹⁾ Nef (l. c. S. 302) behauptet also mit Unrecht, daß das Brucinsalz von Kilianis Metasaccharin »flache Nadeln vom Zersetzungspunkte 128—133°« bildet.

bleibt doch wieder auffällig die fast völlige Übereinstimmung im Schmelzpunkte¹⁾. Mit Rücksicht auf die früher ermittelte, überraschende Identität der C₅-Zucker aus beiden Saccharinen²⁾ erschien es deshalb nicht überflüssig, auch für das absichtlich bereitete Gemisch der beiderlei Brucinsalze den Schmelzpunkt zu prüfen: deutliche Depression, allmähliches Sintern schon von 110° an, eigentliches Schmelzen bei 130–131°, Identität also ausgeschlossen.

385. H. Kiliani: Über Digitoxonsäure und Digitalonsäure.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Juli 1909.)

I. Digitoxonsäure, C₆H₁₂O₅.

Von dieser Säure konnte früher nur ein krystallisiertes Derivat erhalten werden, das Phenylhydrazid³⁾. Letzteres habe ich jetzt benutzt zur Bereitung völlig reiner Säure⁴⁾, um diese, sowie ihr Lacton und verschiedene Metallsalze neuerdings auf Krystallisationsfähigkeit zu prüfen. Der durch direktes Eindampfen gewonnene Säuresirup besteht (nach seinem Verhalten zu Metall-Hydroxyden und -Carbonaten) hauptsächlich aus dem Lacton C₆H₁₀O₄: bei 14-tägigem Aufbewahren über festem Ätzkali keine Krystallisation; $[\alpha]_D$ annähernd -28.7° [für $c = 5.47$, ermittelt durch Titration unter Erhitzen, im 2-dcm-Rohr war $\alpha = -3.14^\circ$].

Das Kaliumsalz krystallisiert erst aus sirupdicker Lösung hr langsam in Krusten von Tafelchen. Ähnlich verhält sich das Bleisalz: Wärzchen, äußerst langsam sich vermehrend. Hervorragend krystallisationsfähig ist das Silbersalz, bereitet a) aus Lacton + 70 Tl. Wasser + Silberoxyd durch mehrtägige Digestion ohne Erhitzen, Filtration und Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure, b) aus Kaliumsalzlösung 1 : 5 durch Vermischen mit der ber.

¹⁾ Vergl. diese Berichte **40**, 4294 [1907].

²⁾ Ebenda **41**, 120 [1908].

³⁾ Diese Berichte **41**, 656 [1908].

⁴⁾ Durch Vermittlung des Bariumsalzes nach E. Fischer und Passmore (diese Berichte **22**, 2731 [1889]). Bei wiederholter Benutzung des Verfahrens in verschiedenen Fällen habe ich als einzigen Nachteil empfunden, daß die Bariumsalzlösungen auch nach gründlichem Schütteln mit Äther meist erheblich gefärbt bleiben und sich sogar durch Blutkohle schlecht entfärben lassen. Hier ist jedoch leicht zu helfen: Nach dem Ausäthern wird mit Kohlensäure gesättigt; das Bariumcarbonat reißt schon den größten Teil des Farbstoffs mit nieder, der Rest wird dann leicht von Blutkohle weggenommen. Die von Nef (Ann. d. Chem. **357**, 228) angegebene, wesentlich umständlichere Zersetzungsmethode halte ich für überflüssig.