

scheint dann das charakteristische Berlinerblau als schwächerer oder stärkerer Fleck.

b) Rhodan-Probe.

Der Cyannachweis läßt sich auch mit Hilfe der Rhodan-Probe ausführen. Man verfährt in derselben Weise wie unter a) beschrieben, nur daß man die Mitte des Papierstreifens außer mit Alkalilauge auch noch mit einigen Tropfen gelben Schwefelammons tränkt. Der Zusatz eines fixen Alkalis ist notwendig, weil Schwefelammon sowohl wie etwa entstehendes Rhodanammon mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. So aber bildet sich Alkalisulfid bzw. -polysulfid, welches sich mit dem Cyanwasserstoff bei der Temperatur des aufsteigenden Wasserdampfes zu Alkalirhodanid umsetzt und auf diese Weise den Cyanwasserstoff an der Verflüchtigung hindert. Nach einigem Erhitzen wird der Papierstreifen abgenommen und der Reaktionsfleck mit etwas Salzsäure angesäuert. Entsteht nun auf Zusatz einiger Tropfen Ferrichloridlösung die charakteristische Rotfärbung, so ist damit das Vorhandensein von Cyaniden nachgewiesen.

Dadurch, daß die Blausäure nicht in der Lösung selbst zum Nachweis kommt, sondern durch Destillation daraus entfernt und auf dem Reaktionsfleck des Papierstreifens aufgefangen wird, tritt eine Konzentrationssteigerung ein, welche gleichzeitig eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit bedingt.

Beide Proben sind ungefähr gleich empfindlich. Aus einer größeren Versuchsreihe ergaben sich folgende Empfindlichkeitsgrenzen: bei Anwendung von Kaliumcyanid 0.03—0.04 mg CN, bei Anwendung von Kaliumferrocyanid 0.2—0.3 mg CN.

Berlin, Chemische Abteilung des kgl. Instituts für Infektionskrankheiten. Juni 1910.

333. Martin Freund: Über die Bildung von Pyren aus Thebain.

[Mitteilg. aus dem Chem. Inst. des Phys. Vereins u. der Akad. zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

Vor längerer Zeit habe ich angegeben, daß das Thebenol, welches ich aus Thebain erhalten hatte, durch Destillation über Zinkstaub in den Kohlenwasserstoff Pyren übergeführt werden kann¹⁾. Diese Angabe ist von Hrn. Jürst in dessen Inaugural-Dissertation²⁾

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1357 [1897].

²⁾ H. S. Jürst, Beitrag zur Konstitution des Thebains, Inaug.-Diss., Zürich 1907.

in Zweifel gezogen worden. Ich habe noch vor dem Erscheinen dieser Dissertation die betreffenden Versuche unter freundlicher Mitwirkung des Hrn. Dr. Speyer wiederholt, wobei ich, wie bereits in der Sitzung der Frankfurter Chemischen Gesellschaft vom 4. November 1906 (vergl. Chem.-Ztg. 1906, S. 1207) mitgeteilt wurde, meine früheren Angaben bestätigt fand. Auch diesmal ist es mir nicht gelungen, das Pyren vollkommen rein zu erhalten. Während ein Vergleichspräparat, welches aus dem Straßburger Laboratorium stammte und für dessen Überlassung ich Hrn. Prof. Dr. Thiele zu Dank verpflichtet bin, bei 147° schmolz, zeigte der Kohlenwasserstoff aus Thebenol den Schmp. $135-140^{\circ}$. Der gleiche Schmelzpunkt wurde bei einer Mischprobe beobachtet. Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs aus Thebenol bildeten sich in der Mitte des Uhrglases unregelmäßige, langgestreckte Blätter. Am Rande waren dünne, rhomboedrische Tafeln zu sehen, von denen oft mehrere derartig zusammengewachsen waren, daß ein Gebilde von dem Aussehen einer beiderseitig gezähnten Säge entstand. Gebilde gleicher Art ließen sich auch zuweilen beim Umkrystallisieren des Vergleichspräparates beobachten, das zumeist in dickeren, gut ausgebildeten rhombischen Tafeln herauskam. Das Pikrat des Kohlenwasserstoffs aus Thebenol schmolz bei $218-220^{\circ}$ und war braunstichig rot, während das Pikrat des reinen Pyrens eine reine Rotfärbung aufwies und einen $4-5^{\circ}$ höheren Schmelzpunkt zeigte. Die Krystalle bestanden in beiden Fällen aus feinen Nadeln. Die Mischprobe ergab keine Schmelzpunkt-erniedrigung.

Aus der Identität des beim Abbau von Thebain erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Pyren habe ich seinerzeit den Schluß gezogen, daß im Thebenin die Seitenkette $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ an Stelle 5 mit dem Phenanthrengerüst verbunden ist¹⁾. Des weiteren habe ich gefolgert, daß im Thebain der Rest $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$ als Brücke bei 5, 8 in den Phenanthrenkomplex eingelagert sei, wobei die Haftstelle des Kohlenstoffes der Brücke bei 5 durch die Pyrenbildung bewiesen, diejenige des Stickstoffs bei 8 willkürlich angenommen war.

Zu einer analogen Auffassung ist Knorr²⁾ in Bezug auf die Konstitution des Morphins resp. des Kodeins gelangt. Auch er hat die Haftstelle des Kohlenstoffatoms der Brücke als in 5 befindlich erwiesen, diejenige des Stickstoffatoms dagegen nach 9 verlegt. Neuerdings hat Pschorr³⁾ durch Abbau des Thebenols in exakter

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3236 [1905].

²⁾ Diese Berichte **40**, 3347 [1907].

³⁾ Ann. d. Chem. **373**, 51.

Weise dargetan, daß die Seitenkette sich in Stelle 5 befindet. Er spricht bei dieser Gelegenheit die Ansicht aus, daß dieser Beweis um so erwünschter gewesen sei, als die Pyrenbildung bei der Zinkstaubdestillation des Thebenols durch Umlagerung hätte erfolgt sein können. Indem ich die Bedeutung der ausgezeichneten Arbeit von Pschorr voll anerkenne, möchte ich mir doch gestatten darauf hinzuweisen, daß ich selbst mich diesem Bedenken seinerzeit nicht verschlossen und daher stets, wenn ich die Zinkstaubdestillation in Anwendung brachte, auch auf anderem Wege Beweise herbeizuschaffen mich bemüht habe, z. B. als ich aus Thebaol Phenanthren erhielt (vergl. diese Berichte **30**, 1365 [1897], Absatz 3). Auch in dem Fall des Abbaus des Thebenols zum Pyren habe ich mich auf die Zinkstaubdestillation nicht beschränkt, sondern, was Pschorr übersehen hat, das Pyren auch auf nassem Wege, nämlich durch Erhitzen von Thebenol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten¹⁾. Gerade hierauf gestützt habe ich an den nahen Beziehungen des Pyrens zum Thebenol resp. Thebain niemals gezweifelt.

334. F. Mylius: Über die Verwitterung des Glases.

[Mitteilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 2. Juli 1910; vorgetragen in der Sitzung vom 30. Mai.)

Die chemische Reaktionsfähigkeit des Glases erzeugt bei seiner technischen Verwendung Störungen nach zwei verschiedenen Richtungen; erstens durch Auflösung des Glases in flüssigen Reagenzien und zweitens durch Verwitterung. Für beide Fälle liegt das Bedürfnis nach zahlenmäßiger Abschätzung des Angriffes vor.

Für die Lösungsvorgänge ist diesem Bedürfnis genügt worden durch die Untersuchungen von F. Kohlrausch²⁾, von Pfeiffer³⁾ und von Haber und Schwenke⁴⁾, bei welchen die elektrische Leitfähigkeit zur Messung diente, sowie durch das alkalimetrische Verfahren von Mylius und Förster⁵⁾, welches sich besonders für die technische Prüfung des Hohlglases als zweckmäßig erwiesen hat.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1363 [1897], Abs. 2 u. S. 1383, letzter Absatz.

²⁾ Kohlrausch, diese Berichte **24**, 3560 [1891]; **26**, 2998 [1893].

³⁾ Pfeiffer, Wied. Ann. **44**, 239 [1891].

⁴⁾ Haber und Schwenke, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 143 [1904].

⁵⁾ Mylius, diese Berichte **22**, 310 [1889]; Mylius und Förster, diese Berichte **24**, 1482 [1891].