

*p*-Methoxy-benzazid.

Durch Diazotieren von *p*-Methoxy-benzazid dargestellt. Farblose Tafeln; Ausbeute 95% d. Th.

Die Azide zersetzen sich beim Erhitzen und zwar häufig explosionsartig, weshalb die Schmelzpunkte nicht bestimmt werden konnten.

*p*-Äthoxy-phenyl-isocyanat und dessen Umwandlung in Dulcin.

4 g *p*-Äthoxy-benzazid wurden, in 20 ccm Benzol gelöst, auf dem Sandbade erhitzt, bis die Stickstoff-Entwicklung aufhörte, was nach ungefähr 20 Min. der Fall war. Der aus *p*-Äthoxy-phenylisocyanat bestehende Benzolrückstand wurde mit überschüss. Ammoniak in verd. Äthylalkohol erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich farblose Krystalle ab, die aus kochendem Wasser in Tafeln vom Schmp. 160—161° (unkorr.) herauskamen. Ausbeute 85% d. Th. Das so bereitete Dulcin schmeckt sehr süß, besonders in alkohol. Lösung.

*p*-Methoxy-phenyl-harnstoff.

Wurde in ähnlicher Weise durch Erhitzen einer Lösung von *p*-Methoxy-benzazid in Benzol und nachfolgende Behandlung des entstandenen *p*-Methoxy-phenylisocyanats mit alkohol. Ammoniak bereitet. Es bildet lange, farblose Prismen aus Wasser. Schmp. 164—165° (unkorr.). Ausbeute 85% d. Th.

**491. Georg Hahn und Heinrich Leditschke: Über das Bienengift, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Der Magnesiumgehalt des Bienengiftes.**

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Universität Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 16. November 1936.)

Betupft man Rohbienengift mit konz. Ammoniak, dann wachsen nach wenigen Augenblicken derbe Krystalle an. Die gleiche Erscheinung zeigt auch das durch fraktionierte Extraktion mit wäßr. Alkohol gereinigte Giftpräparat, dessen Menge, nach Entfernung unwirksamer Begleitstoffe, noch etwa ein Drittel des Rohgiftes darstellt. Die Menge der anfallenden Krystalle beträgt — wie in der I. Mitteil. bereits angegeben — aus dem Sekret von 1000 Sommerbienen = 460 mg Rohgift: 10 mg. Im Winter scheint der Giftvorrat der Bienen kleiner zu sein. Aus zwei im Oktober und November gesammelten Mengen: Rohmaterial konnten wir aus je 1000 Bienen nur 250 mg Rohgift gewinnen. Die Menge des daraus mit Ammoniak fällbaren krystallisierten Phosphates bleibt indessen prozentual die gleiche. Aus 250 mg Rohgift, entsprechend 1000 Winterbienen, wurden rund 5 mg krystallisiertes Phosphat erhalten.

Dieses Phosphat löst sich spielend in verd. kalter Ameisensäure und kommt auf Zusatz von Ammoniak, nicht aber mit Natronlauge oder Soda wieder heraus. Die Krystallgestalt ließ an Magnesiumammoniumphosphat denken, doch war es uns erst jetzt möglich, diese Vermutung, in einer den kleinen Mengen Rechnung tragenden Weise zu erhärten. Um die u. U. noch vorhandenen Aschebestandteile des Bienengiftes zu ermitteln, haben wir die

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: Gg. Hahn u. H. Ostermayer, B. 69, 2407 [1936].

hierfür geeignetste Methode, nämlich die funkenspektrographische<sup>2)</sup> gewählt. Der Metallbestandteil des kristallisierten Phosphates konnte dabei mit Sicherheit als Magnesium identifiziert werden, während eine Mikrobestimmung mit erneut sorgfältig gereinigtem Material nunmehr auf Magnesiumammoniumphosphat stimmende Stickstoff- und Phosphor-Werte ergab. Es handelt sich somit um reines Magnesiumammoniumphosphat, das sich in der geschilderten Weise aus Bienengift mit Ammoniak bildet. Das Funkenspektrogramm der Aschenbestandteile des Rohgiftes zeigt interessanterweise neben den starken Mg-Linien nur einige Ca- und Cu-Linien. Die Ca-Linien sind aber in gleicher Intensität auch im Vergleichspräparat zu finden, stellen also eine unwesentliche Verunreinigung dar. Vom Kupfer sind dagegen die beiden „letzten Linien“ deutlich ausgebildet, woraus zu schließen ist, daß Kupfer, wenn auch in Spuren, im Bienengift vorhanden ist. Das Sekret der Honigbiene enthält daher als einziges Metall Magnesium in größeren Mengen — nämlich zu rund 0.4%, bezogen auf Rohgift. Die übrigen an biologischen Vorgängen in wesentlichen Mengen teilnehmenden Metalle wie z. B. Na, K, Fe u. a. sind auch nicht spurenweise vorhanden.

In weiteren Untersuchungen wird festzustellen sein, ob das Magnesium und die Phosphorsäure aus dem Giftmolekül oder aus den Begleitstoffen stammen.

### Beschreibung der Versuche.

Analyse des Magnesiumammoniumphosphats aus Bienengift:

6.600 mg Subst.: 2.9403 mg Gew.-Verlust (30°, 0.1 mm, über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). — 3.100 mg Subst.: 0.153 ccm N<sub>2</sub> (21°, 749 mm). — 3.6597 mg Subst.: 50.6800 mg (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12MoO<sub>3</sub>.  
Ber. N 10.20, P 22.60. Gef. N 10.06, P 22.91.

Zur funkenspektrographischen Analyse wurden sowohl die verwendeten Lösungsmittel, als auch die zur Reinigung des verwendeten Tiegels benutzte Salpetersäure geprüft. Es wurden dann Aufnahmen von reinem Magnesiumammoniumphosphat, dem aus Bienengift dargestellten Magnesiumammoniumphosphat und schließlich von den Aschenbestandteilen von 100 mg Rohgift gemacht. Die Konzentrationen wurden stets so gewählt, daß sich 10 mg Magnesiumammoniumphosphat in 10 ccm 2-n. Salzsäure befanden.

Gefundene Linien bei reinem MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.

Mg	Intensität	Ca	Intensität	Cu	Intensität
2776.7 Å	schwach				
2778.3 Å	schwach				
2779.9 Å	stark				
2781.4 Å	schwach				
2783.0 Å	schwach				
2795.5 Å	sehr stark				
2798.2 Å	sehr stark				
2802.7 Å	sehr stark				
2852.1 Å	sehr stark				
2928.7 Å	stark				
2936.5 Å	stark				
		2995.0 Å	schwach		
		3158.9 Å	stark		
		3179.3 Å	stark		

<sup>2)</sup> Für die Überlassung der Apparatur sind wir dem Direktor des Institutes für gerichtliche Medizin, Hrn. Prof. Dr. Hey, zu Dank verpflichtet.

Gefundene Linien bei  $MgNH_4PO_4$  aus Bienengift.

Mg	Intensität	Ca	Intensität	Cu	Intensität
2776.7 Å	schwach				
2778.3 Å	schwach				
2779.9 Å	stark				
2781.4 Å	schwach				
2783.0 Å	schwach				
2795.5 Å	sehr stark				
2798.2 Å	sehr stark				
2802.8 Å	sehr stark				
2852.1 Å	sehr stark				
2928.7 Å	stark				
2936.5 Å	stark				
		2995.0 Å	schwach		
		3158.9 Å	stark		
		3179.3 Å	stark		

## Aschenbestandteile von 100 mg Roh-Bienengift.

Mg	Intensität	Ca	Intensität	Cu	Intensität
2779.9 Å	stark				
2781.4 Å	schwach				
2783.0 Å	stark				
2795.5 Å	sehr stark				
2798.2 Å	sehr stark				
2802.7 Å	sehr stark				
2852.1 Å	sehr stark				
2928.7 Å	stark				
2936.5 Å	stark				
		3158.9 Å	stark		
		3179.3 Å	stark		
				3247.5 Å	stark
				3274.0 Å	stark

**492. C. Schöpf, A. Hartmann und K. Koch:  
Notiz über Molekülverbindungen mit Natriumpikrat.**

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]  
(Eingegangen am 13. November 1936.)

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Synthese von Alkaloiden unter physiologischen Bedingungen haben wir Beobachtungen gemacht, die die von F. Krollpfeiffer und E. Braun<sup>1)</sup> gefundene Regel, nach der zahlreiche quartäre Pyridiniumpikrate mit Natriumpikrat Molekülverbindungen geben, für den Fall des *N*-Phenyl-pyridiniumpikrats bestätigen. Das *N*-Phenyl-pyridiniumsalz wurde aus dem Natriumsalz des Glutacondialdehyds<sup>2)</sup>, das im übrigen in reinem Zustand nicht gelbbraun sondern hell citronengelb

<sup>1)</sup> B. 69, 2523 [1936].

<sup>2)</sup> P. Baumgarten, B. 57, 1622 [1924].