

Pitkäranta mit 51.3 Kieselsäure. Durch Behandlung mit der Säure blieben 61 pCt. zurück, und diese bestanden aus: SiO^2 20.23, TiO^2 0.18, AlO^3 52.85, FeO 14.65, MgO 2.41, sie hatten also in der That die Zusammensetzung des Stauroliths vom Gotthardt. Die Flusssäure hatte 35.2 pCt. der ursprünglichen Substanz an Kieselsäure und nur 1.3 Thonerde, 2,4 Eisenoxydul und 0.1 Magnesia aufgelöst.

Bretagne. Das Material, welches früher 50.75 pCt. Kieselsäure geliefert hatte, hinterliess nach der Behandlung mit HF einen Rest, welcher TiO^2 0.29, SiO^2 30.23, AlO^3 51.16, FeO 14.66, MgO 2.73, H^2O 1.26 lieferte. Also auch diese Krystalle zerfallen durch HF in SiO^2 und das Silikat des Stauroliths vom Gotthardt.

Da schon aus älteren Versuchen erhellt, dass unter den Staurolithen der Bretagne auch solche mit 33—40 SiO^2 vorkommen, wurde ein anderes Exemplar (einfacher Krystall) der Wirkung der HF ausgesetzt. Hier zeigte sich, dass aus Mangel einer grösseren Menge SiO^2 die Wirkung der Säure sich auch auf das Silikat erstreckte, aber die Analyse der einzelnen Theile führte auch zu der Mischung: TiO^2 1.00, SiO^2 31.76, AlO^3 50.03, FeO 14.18, MgO 2.07, H^2O 0.96, d. h. wenig abweichend von der normalen.

Dass es nur eine Staurolith-Zusammensetzung giebt, dass der Ueberschuss der SiO^2 sich nicht in Verbindung mit derselben befindet, folgt schon aus den mikroskopischen Beobachtungen Lechartier's, welche neuerlich von Lasaulx bestätigt und erweitert sind. Danach sind die meisten Staurolithe von Höhlungen durchsetzt, in welchen sich Quarz, öfter auch andere Mineralien befinden. Dass die Menge des Quarzes in den Krystallen bis auf 40 pCt. steigen kann, ist eine sehr bemerkenswerthe Thatsache.

44. A. Ladenburg: Versuche zur Synthese von Tyrosin.

(Eingegangen am 16. Febr.)

Nachdem Barth durch Schmelzen von Tyrosin mit Kali Paraoxybenzoesäure erhalten hatte, stellte er als Constitutionsformel für dasselbe die folgende auf: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H} \end{cases}$, wonach es eine Oxyphenylamidopropionsäure oder ein Alanin wäre, in welchem 1 Atom H durch Oxyphenyl $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ vertreten ist. Sowohl er selbst, als auch Beilstein und Kuhlberg sind damit beschäftigt, auf dem durch das Symbol angedeuteten Weg Tyrosin synthetisch darzustellen.

Die meisten Reactionen des Tyrosin lassen sich auch durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NHOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$ erklären, wonach dasselbe als Aethylen-

oxyparamidobenzoësäure aufgefasst wird. Auch diese müsste (nach Barth's Versuchen) beim Schmelzen mit Kali Paraoxybenzoësäure geben, beim Erhitzen würde es Aethylenoxanilin $C_6H_5NHOC_2H_5$, eine Base liefern, deren Darstellung Wurtz vergeblich aus Glycolchlorhydrin und Anilin versuchte. Freilich würde diese Base beim Schmelzen mit Kali schwerlich Paraoxybenzoësäure erzeugen, während bekanntlich Barth aus der von Schmidt und Nasse durch Erhitzen von Tyrosin dargestellten Base durch Kalischmelzung Paraoxybenzoësäure erhielt. Dagegen würde bei meiner Hypothese zwischen Tyrosin und Neurin, den Spaltungsprodukten der Eiweiss-Körper und des Lecithins eine grosse Aehnlichkeit der Constitution statthaben, so dass ich immerhin die Mühe nicht scheute, Aethylenoxyparamidobenzoësäure darzustellen.

Alle Versuche, dieselbe aus Paramidobenzoësäure und Glycolchlorhydrin zu gewinnen, schlugen fehl, wesshalb ich zur Darstellung von Aethylenoxyd schreiten musste; zu gleichen Molekülen wurde dieses mit Paramidobenzoësäure in zugeschmolzenen Röhren zwei Tage auf 50° erhitzt. Dann wurden die starkgekühlten Röhren, welche meist kein oder nur geringe Mengen von Gas enthielten, geöffnet, der Röhreninhalt mit kaltem Alkohol herausgespült, wobei nur wenig in Lösung ging, und der Rückstand nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Alkohol aus warmem stark verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Die so erhaltene Aethylenoxyparamidobenzoësäure krystallisirt in hübschen Prismen, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem verdünntem Alkohol leicht löslich. Sie schmilzt bei 187° . Ihre Analysen führten zur Formel $C_9H_{11}NO_3$ (berechnet 59,66 pCt. C, 6,08 pCt. H, 7,73 pCt. N; gefunden im Mittel aus mehreren Verbrennungen und N-Best. 60,22 pCt. C, 6,65 pCt. H und 8,05 pCt. N). Da der Schmelzpunkt der neuen Verbindung fast zusammenfällt mit dem der Paramidobenzoësäure (186°) und auch die Zusammensetzung nicht wesentlich abweicht (Amidobenzoësäure verlangt 61,31 pCt. C, 5,10 pCt. H und 10,2 N), so war es mir wichtig, charakteristische Unterschiede beider Verbindungen zu finden, um sicher zu sein, dass der neue Körper keine Paramidobenzoësäure beigemischt enthält. In dieser Beziehung verdient zunächst die Schwerlöslichkeit der Aethylenoxyparamidobenzoësäure in kaltem Alkohol Erwähnung, worin die Paramidobenzoësäure sehr leicht löslich ist. Sehr prägnant unterscheiden sich beide Substanzen dem Bleiacetat gegenüber. Lösungen der Aethylenoxyparamidobenzoësäure werden dadurch nicht getrübt, während selbst in verdünnten heissen Lösungen von Paramidobenzoësäure bei Zusatz von Bleiacetat nach wenigen Sekunden eine krystallinische Ausscheidung eines Doppelsalzes von paramidobenzoësaurem Blei mit essigsäurem Blei entsteht ($C_7H_6O_2N C_2H_3O_2Pb$ verlangt 51,48 pCt. C. gef. wurden 50,93 pCt. Pb), welche so charakteristisch

ist, dass sie zur Erkennung kleiner Mengen von Paramidobenzoësäure benutzt werden kann.

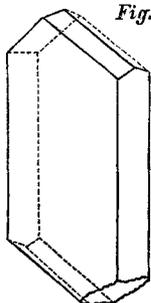


Fig. 1.

Die Aethylenoxyparamidobenzoësäure bildet Verbindungen mit Basen und Säuren. Ihre Metallsalze sind meist in Wasser so leicht löslich, dass sie zur nähern Untersuchung nicht geeignet erschienen. Von den Verbindungen mit Säuren ist namentlich das salpetersaure Salz ausgezeichnet, welches leicht in hübschen Tafeln und Prismen von der in Fig. 1 abgebildeten Form erhalten werden kann, wenn man die Aethylenoxyparamidobenzoësäure in verdünnter Salpetersäure in der Wärme löst und dann langsam erkalten lässt. Die salpetersaure Paramidobenzoësäure krystallisirt in Blättchen und wird nur bei sehr langsamer Verdunstung in grössern Tafeln von der in Fig. 2 abgebildeten Form erhalten. Die Analyse der salpetersauren Aethylenoxyparamidobenzoësäure ergab 44,74 pCt. C und 5,44 pCt. H, die Formel $C_9H_{11}NO_3HNO_3$ verlangt 44,26 pCt. und 4,92 pCt. H.

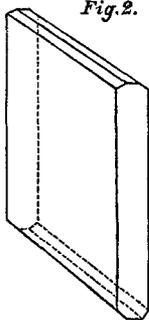


Fig. 2.

Beim Erhitzen der Aethylenoxyparamidobenzoësäure im Oelbad auf 210° verliert dieselbe Kohlensäure, und erst gegen 260° hört die Gasentwicklung auf. Das zurückbleibende Oel wurde zur Entfernung etwa unzersetzt gebliebener Säure mit verdünnter Soda-

lösung behandelt und dann durch Schütteln mit Aether gelöst. Nach der Verdunstung des letztern hinterbleibt die entstandene Base als braune Flüssigkeit, welche sich leicht in verdünnten Säuren löst. Die Salze krystallisiren aus Wasser nur schwer, auch in Alkohol sind sie sehr leicht löslich, doch kann das Sulfat daraus nach fast vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels in Nadeln krystallisirt erhalten werden. Die Analyse dieser Verbindung ergab 50,49 pCt. C, 7,06 pCt. H, 8,35 pCt. S, welche Zahlen sich denen von der Formel $(C_6H_7NC_2H_4O)_2H_2SO_4$ verlangten (51,66 pCt. C, 6,45 pCt. H, 8,60 pCt. S.) annähern. Vielleicht gelingt es, diese Base in grösserer Menge und in reinerem Zustand direkt aus Anilin und Aethylenoxyd zu gewinnen.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich mit Bestimmtheit, dass die Aethylenoxyparamidobenzoësäure von dem Tyrosin verschieden ist. Nichtsdestoweniger glaube ich, dass diese Versuche ein gewisses Interesse verdienen, da sie zeigen, dass die Verbindbarkeit des Aethylenoxyds weiter geht, als man aus den Wurtz'schen Versuchen zu schliessen berechtigt war. Nach dieser Richtung soll das Verhalten des Aethylenoxyds in meinem Laboratorium weiter untersucht werden.

Heidelberg, im Februar 1873.