

ist die neue Verbindung leicht und ebenfalls mit gelbrother Farbe löslich, und aus dieser Lösung wird durch Säuren ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag von hellcitronengelber Farbe gefällt. Dieser ist in kochendem Eisessig leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten solcher Lösungen in nicht sehr langen, mehr breiten, dunkelbraunen Nadeln von prachtvoll bronceartigem Metallglanz heraus; in Alkohol und Aether ist er leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in Form kleiner, gelber Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, wird er von kochendem Wasser in geringer Menge mit gelber Farbe aufgenommen, beim Erkalten wieder feine, verfilzte Nadeln bildend. Er schmilzt erst über 300° C., etwa bei $305\text{--}310^{\circ}$ C., und sublimirt zu breiten, meist federförmig gruppirten Nadeln von orangegelber Farbe und prachtvollem Glanz. — Die bis jetzt ausgeführten Analysen, sowohl mit der aus Eisessig krystallisirten, wie mit der sublimirten Substanz, führen zu der Formel: $C_{18}H_{10}O_4$, wenn sie auch noch nicht so genau stimmen, wie es wohl wünschenswerth wäre:

	Gefunden.		Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4$.	
	I.	II.		
C	73.5	73.4	C	74.4
H	3.86	4.17	H	3.4.

Eine mit der Kaliumverbindung ausgeführte Bestimmung ergab: 21.08 pCt. K, während die Formel: $K_2 \cdot C_{18}H_8O_4$ 21.3 pCt. K verlangt.

Im Ganzen wurden aus 1 Kilo der oben erwähnten Paste durchschnittlich 4—5 Grm. der neuen Substanz erhalten. Die Beschreibung der übrigen Salze dieses Chrysezarins, die sich in Manchem charakteristisch von den entsprechenden Alizarinverbindungen unterscheiden, verschieben wir, bis wir zugleich genauere analytische Resultate mittheilen können.

Freiburg, 6. Februar 1875.

49. E. Fischer: Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Cörolignon und Hydrocörolignon.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Das Cörolignon löst sich bekanntlich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf; bei diesem Lösen lässt sich nach meiner Beobachtung immer eine Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid nachweisen. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so verliert sie ihre blaue Farbe, und es scheidet sich ein brauner Körper aus, der nach einigem Stehen sich krystallinisch absetzt. Den nämlichen Körper erhielt ich, wenn ich die schön rothe Lösung von Hydrocöru-

lignon in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser versetzte, nur wollte es mir nicht gelingen, das Hydrocörolignon vollständig in diesen braunen Körper überzuführen, so dass beide nebeneinander sich im erhaltenen Niederschlag befanden.

Um sie von einander zu trennen, behandelte ich mit Natronlauge, wobei das Hydrocörolignon ungelöst zurückblieb, dagegen der braune Körper in Lösung ging, aus welcher Lösung er beim Neutralisiren wieder ausfiel.

Das zu obigen Zwecken verwendete reine Hydrocörolignon stellte ich dar, indem ich das rohe Cörolignon in Wasser suspendirt mit *ferrum limatum* und Essigsäure reducirte, wobei die Reduction als beendet anzusehen ist, wenn die Farbe des Cörolignons verschwunden und nur noch die braune Farbe des Ferrohydroxyds sichtbar ist. Den Rückstand laugte ich nun mit heissem Alkohol aus und brachte das Hydrocörolignon durch Abdestilliren des Alkohols zur Krystallisation. Diesen Weg schlug ich auch ein, um aus rohem Cörolignon ein reines Cörolignon zu erhalten. Versetzt man nämlich die nach Obigem erhaltene alkoholische Lösung von Hydrocörolignon mit Eisenchlorid, so erhält man das Cörolignon in reinen, rothvioletten Krystallen ausgefällt, während sich beim Umkrystallisiren aus Phenol blaue Krystalle bilden.

Der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cörolignon oder Hydrocörolignon erhaltene braune, krystallinische Körper ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Aether, Benzol, Ligroin u. s. w., dagegen ist er ziemlich leicht löslich in kaltem, noch leichter aber in heissem, selbst ziemlich verdünnten Alkohol.

Ich dachte mir, der Körper sei vielleicht ein Sulfoderivat des Cörolignons oder Hydrocörolignons, allein die Untersuchung ergab keinen Gehalt an Schwefel. Bei Behandlung der Lösung des braunen Körpers mit Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat oder Eisenchlorid, wurde die Flüssigkeit zwar viel dunkler, und es bildete sich bei längerem Stehen ein brauner, ins Grünliche schillernder Körper, aber kein Cörolignon; überhaupt ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, den Körper wieder in Cörolignon umzuwandeln.

Ebenso bleibt er unverändert durch die gewöhnlichen Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure, *ferrum limatum* und Essigsäure. Die Lösungen des Körpers haben einen eigenthümlich bitteren Geschmack.

Sehr charakteristisch ist sein Verhalten gegen die Lösungen vieler Basen, wie Kaliumhydroxyd, Ammoniak, Baryumhydroxyd etc., in welchen er sich mit dunkelgrüner Farbe löst, indem er mit denselben salzartige Verbindungen meist von grüner Farbe liefert.

Diese Eigenschaft kann als Reaction auf den Körper dienen, indem selbst ganz geringe Mengen desselben mit Ammoniak oder Natronlauge eine grüne Lösung geben.

Ich benutzte die Löslichkeit des Körpers in Alkalien, um ihn rein darzustellen, indem ich ihn in Natronlauge löste, die Lösung filtrirte und das Filtrat mit Salzsäure neutralisirte, wobei sich der braune Körper wieder ausschied.

Die Elementaranalyse desselben ergab folgendes Resultat:

	Gefunden.			Berechnet.	
C	61.49	61.50	61.35	C ₁₅	61.62
H	5.70	5.41	5.40	H ₁₆	5.49
				O ₆	32.89
					100.00

Der Körper unterscheidet sich hiermit vom Cörolignon eigenthümlicher Weise durch einen Mindergehalt von einem Kohlenstoffatom im Molekül.

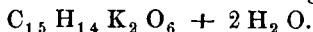
Die Kaliumverbindung stellte ich mir dar, indem ich eine alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischem Kali zusammenbrachte. Ich bekam dabei das Kaliumsalz als einen dunkelgrünen Niederschlag, der nach längerem Stehen krystallinisch wurde; die Krystalle zerfliessen übrigens an der Luft rasch. Fügte ich bei der Fällung der Verbindung Aether zu, so war die Ausbeute eine weit grössere; ebenso war es zweckmässig, den auf das Filter gebrachten Niederschlag anfangs mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, zuletzt mit reinem Aether auszuwaschen. Aus wässerigen Lösungen der Verbindung fällt auf Zusatz von Alkohol und Aether nur wenig aus.

Die Kaliumverbindung löst sich sehr leicht und mit dunkelgrüner Farbe in Wasser auf, weniger leicht in Alkohol. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. ist sie unlöslich. Die Lösungen zeigen neutrale Reaction und haben, wie der braune Körper selbst, einen eigenthümlichen, bitteren Geschmack.

Die Elementaranalyse der Kaliumverbindung ergab:

	Gefunden.		Berechnet.	
C	44.88	44.50	C ₁₅	44.54
H	4.70	4.47	H ₁₈	4.45
K	19.30	19.23	K ₂	19.34
			O ₈	31.67
				100.00.

Die empirische Formel für die Kaliumverbindung ist somit



Bei gewöhnlicher Temperatur giebt die Verbindung selbst bei wochenlangem Stehen über concentrirter Schwefelsäure das Wasser nicht ab; beim Erwärmen dagegen, schon bei 65°, geht ein Theil des Wassers, und bei 100° gehen beide Moleküle Wasser fort, ohne dass sich das äussere Ansehen der Verbindung wesentlich ändert, es bleibt C₁₅ H₁₄ K₂ O₅ zurück.

Von der Kaliumverbindung ausgehend, erhielt ich noch verschiedene andere Verbindungen. So entsteht z. B. das Silbersalz, wenn man die wässrige Lösung der Kaliumverbindung mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silber zusammenbringt, als ein brauner Niederschlag, der übrigens in Wasser nicht unlöslich ist und sich leicht zersetzt.

Die Baryumverbindung erhält man, wenn man Chlorbaryum mit der Lösung der Kaliumverbindung versetzt. Um grössere Mengen der reinen Baryumverbindung zu erhalten, löste ich den braunen Körper in verdünntem Alkohol (ungefähr von 50° Tralles) in der Wärme auf und setzte die Lösung nach und nach zu einer wässrigen Lösung von Baryumhydroxyd. Es schied sich alsdann die Baryumverbindung als ein grüner, der Kaliumverbindung ähnlicher Körper aus.

Die Baryumverbindung ist in Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich schwer, in absolutem Alkohol und Aether ganz unlöslich.

In der Baryumverbindung fand ich 19.33 pCt. Ba, was mit der Formel $B_{15}H_{14}BaO_6$ (berechnet 19.30 pCt.) übereinstimmt.

Ueber die Art der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Cörolignon oder Hydrocörolignon erlaube ich mir bis jetzt kein Urtheil; es konnten auch die Resultate, die ich bis jetzt erhalten habe, keine weitere Aufklärung über die Constitution des braunen Körpers geben. Es müssten hierfür weitere Versuche vorgenommen werden, zu welchen ich aber voraussichtlich in nächster Zeit nicht kommen werde.

Chem. technol. Laboratorium des Polyt. in Stuttgart.

50. Albert Adamkiewicz: Eine neue Reaction für Albuminate und Peptone.

(Aus dem physiologischen Institut zu Königsberg i. Pr.)

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die meisten der bisher bekannten Eiweissreactionen sind mehr Erkennungsmittel einzelner Albuminkörper, als allgemeine Charakteristika der Albuminate. Und die wenigen unter ihnen, welche allen Albuminaten angehören, wie die Millon'sche, die Biuret- und die Xanthoproteinsäure-Probe, kommen wiederum ihnen nicht allein zu¹⁾. Dem gegenüber umfasst die folgende Reaction nicht nur die ganze Gruppe der Eiweisskörper, sondern beschränkt sich gleichzeitig auf dieselben in einer Weise, die sie unter den bekannten Proben zum sichersten Kriterium für die albuminöse Natur der Stoffe macht. Die

¹⁾ Vergl. Huppert in diesen Berichten VI, S. 1279.