

krystallinisch; nur das Platindoppelsalz löst sich schwer selbst in siedendem Alkohol. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung und mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung liefert die Base krystallisirende Brom- und Nitrokörper.

Da das oben beschriebene Ammoniumjodid in fast theoretischer Menge entsteht, und die Mutterlaugen desselben nur eine ganz geringe Menge niedriger substituierter, durch Alkalien fällbarer Basen enthalten, so ist auch hierdurch der Beweis erbracht, dass das rohe Einwirkungsproduct zum weitaus grössten Theile, etwa zu 90 pCt., aus Dimethyl- $\beta$ -Naphtylamin besteht, wenngleich es nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Der Gehalt des käuflichen Trimethylamins an Ammoniak bewirkt die Bildung von etwas  $\beta$ -Naphtylamin, der an Methylamin erklärt die allerdings nur angedeutete Gegenwart von Methylnaphtylamin, wogegen aus Dimethylamin wahrscheinlich unter Wasserbildung, wie aus Trimethylamin unter Entstehung von Methylalkohol, Dimethylnaphtylamin gebildet werden dürfte.

#### 489. Ferd. Tiemann und Julius Oppermann: Zur Kenntniss der drei isomeren Amidozimmtsäuren und des Carbostyrls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXL; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juli von Hrn. Tiemann.)

Nitrozimmtsäure ist zuerst von Mitscherlich <sup>1)</sup> durch Nitriren von Zimmtsäure dargestellt worden. Ein auf gleiche Weise erhaltenes Product hat E. Kopp <sup>2)</sup> wiederholt untersucht und Salze desselben ausführlich beschrieben. Beilstein und Kuhlberg <sup>3)</sup> haben später gezeigt, dass bei der Nitrirung von Zimmtsäure zwei isomere Nitrozimmtsäuren [Ortho- <sup>4)</sup> und Paranitrozimmtsäure] entstehen, und ein Verfahren zur Trennung derselben von einander angegeben. Die Metanitrozimmtsäure ist von R. Schiff <sup>5)</sup> durch Erhitzen von Metanitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt worden.

Ueber die Reduction der Nitrozimmtsäuren liegen die folgenden Angaben vor:

E. Kopp <sup>6)</sup> hat beobachtet, dass bei dem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium neben

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (1841), IV, 73, VII, 5.

<sup>2)</sup> Zuerst Jahresber. 1847, 402 und Journ. d. Pharm. et de Chim. XI, 334; später Compt. rend. LIII, 634.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXIII, 126.

<sup>4)</sup> In der angezogenen Abhandlung als Metanitrozimmtsäure bezeichnet.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XI, 1782.

<sup>6)</sup> Jahresber. 1847, 737 und Ann. Chem. Pharm. LXIV. 373.

einem krappgelben Harze eine farblose, warzenförmig krystallisirende, organische Base entsteht, welche in Alkohol und Aether löslich ist und schwierig krystallisirende Salze bildet. Später hat Chiozza <sup>1)</sup> nachgewiesen, dass sich durch längeres Kochen einer Auflösung von Nitrozimmtsäure in wässrigem Schwefelammonium ein indifferent, in heissem Wasser löslicher, daraus in langen, weissen Nadeln krystallisirender, unzersetz sublimirender Körper von der Formel  $C_9H_7NO$  gewinnen lässt, welchen er als Carbostyryl bezeichnet. Bouillet <sup>2)</sup> giebt an, durch Behandlung von Nitrozimmtsäure mit Eisen- und Essigsäure Amidozimmtsäure erhalten zu haben, ohne jedoch die Eigenschaften derselben weiter zu beschreiben. Kühner <sup>3)</sup> hat auf Veranlassung von F. Beilstein durch Reduction von Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure, chlorwasserstoffsäure Amidozimmtsäure und daraus schwefelsäure Amidozimmtsäure im krystallisirten Zustande bereitet und durch Destillation des gelben Harzes, welches sich bei den Versuchen zur Abscheidung der freien Amidosäure bildete, Carbostyryl erhalten. Alle diese Versuche sind mit dem beim Nitriren von Zimmtsäure entstehenden Producte, mithin mit einem Gemisch aus Ortho- und Paranitrozimmtsäure angestellt worden.

A. Baeyer und O. R. Jackson <sup>4)</sup> theilen mit, dass die durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure aus der Orthonitrozimmtsäure dargestellte Orthoamidozimmtsäure grosse Neigung zum Verharzen habe, sich beim Erhitzen zersetze und nicht von selbst in Carbostyryl übergehe; dass sich aber durch Erhitzen von Acetylorthoamidozimmtsäure leicht Carbostyryl gewinnen lasse. G. Mazzara <sup>5)</sup> hat die Metanitrozimmtsäure mittelst Zinn- und Salzsäure zu chlorwasserstoffsaurer Metaamidozimmtsäure reducirt, die freie Amidosäure aber nicht im krystallisirten Zustande erhalten.

Die drei isomeren Amidozimmtsäuren sind, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, zur Zeit nur wenig gekannt, und auch über die Bildungsweise, sowie die Eigenschaften des Carbostyryls liegen nur spärliche Notizen vor.

Das Auffinden von Methoden zur Darstellung der genannten Körper, sowie ein genaues Studium derselben schien uns aus verschiedenen Gründen erwünscht.

Seit längerer Zeit ist die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Beziehungen der Körper der Indigogruppe zu den Verbindungen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. LXXXIII, 117.

<sup>2)</sup> Compt. rend. XLIII, 399.

<sup>3)</sup> Zeitschrift für Chemie 1865, 1.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 115.

<sup>5)</sup> Gazzetta chimica italiana 1879, 425.

der Zimmt- resp. Styrolreihe gerichtet gewesen. J. Blyth und A. W. Hofmann<sup>1)</sup> weisen z. B. schon im Jahre 1845 in einer Arbeit „über das Styrol und einige seiner Zersetzungsproducte“ darauf hin, dass das, dem von ihnen untersuchten Nitrostyrol entsprechende Amidostyrol bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln wahrscheinlich Verbindungen aus der Indigoreihe, vielleicht Isatin liefern werde. Die im Laufe der letzten Jahre, namentlich von A. Baeyer, ausgeführten Untersuchungen der Verbindungen der Indigogruppe haben die erwähnten Beziehungen immer klarer hervortreten lassen.

Das von A. Baeyer und A. Emmerling<sup>2)</sup> beobachtete Auftreten geringer Mengen von Indol bei dem Erhitzen des Nitroproducts der Zimmtsäure mit gepulvertem Kalihydrat und Eisenfeilspänen, sowie die bezüglich der inneren Condensation von Orthosubstitutionsproducten des Benzols neuerdings von den verschiedensten Seiten gemachten Erfahrungen lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass es gelingen wird, eine glatt verlaufende Umwandlung der Orthoamidozimmtsäure in Indol aufzufinden, sobald die zuerst genannte Verbindung sich ohne allzugrosse Schwierigkeit in etwas grösserer Menge beschaffen lässt.

Versuche sowohl von E. und H. Salkowski<sup>3)</sup>, als auch von E. Baumann<sup>4)</sup> deuten darauf hin, dass bei der Fäulniss eiweissartiger Substanzen die mit einander nahe verwandten Verbindungen Skatol und Indol aus zunächst gebildeten aromatischen Amidosäuren entstehen.

Wenn der Process in der That in dem soeben erwähnten Sinne verläuft, muss man, soweit Indol in Frage kommt, zuerst an eine vorherige Bildung von Orthoamidozimmtsäure denken. Dem Nachweis derselben unter den Fäulnisproducten der Proteinsubstanzen stellen sich aber solange die grössten Schwierigkeiten entgegen, als die Eigenschaften der reinen Verbindung, sowie ihrer Isomeren noch unbekannt sind. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen und um weitere Versuche zur Darstellung des Indols auf dem oben genannten Wege zu ermöglichen, haben wir die Amidozimmtsäuren einer Untersuchung unterworfen. Wir kommen im Folgenden zunächst kurz auch auf die Nitrozimmtsäuren zurück, weil wir bei unserer Arbeit einige Beobachtungen gemacht haben, welche die in der Litteratur vorhandenen, darauf bezüglichen Angaben ergänzen oder berichtigen.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. LIII, 301.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 680.

<sup>3)</sup> Ibid. XIII, 191.

<sup>4)</sup> Ibid. XIII, 284.

## Nitrozimmtsäuren.

## Ortho- und Paranitrozimmtsäure.

Wir haben dieselben nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg <sup>1)</sup> durch allmähliches Eintragen von Zimmtsäure (1 Th.) in auf 0° abgekühlte, rauchende Salpetersäure (etwa 6 Th.) dargestellt. Man fährt mit dem Zusatz der Zimmtsäure fort, obschon die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Brei erstarrt, trägt aber dabei für gutes Umrühren Sorge. Das Reactionsproduct wird mit Schnee vermischt und schliesslich mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen und abfiltrirten Nitroproducte werden, mit wenig Alkohol übergossen, einige Stunden sich selbst überlassen, wobei unangegriffene Zimmtsäure und kleine Mengen färbender Substanzen in Lösung gehen.

Paranitrozimmtsäure. Kocht man die so gereinigte Masse drei bis vier Mal mit grösseren Mengen von Alkohol aus, so wird von diesem ein Gemenge aus Ortho- und Paranitrozimmtsäure aufgenommen, während Paranitrozimmtsäure ungelöst zurückbleibt. Dieselbe wird gewöhnlich durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in reinem Zustande gewonnen. Die von Orthonitrozimmtsäure vollständig freie Paranitrozimmtsäure schmilzt bei 285—286° und nicht bei 265°, wie Beilstein und Kuhlberg angeben. Sie krystallisirt aus siedendem Alkohol in wohlausgebildeten, glänzenden Prismen, welche sich am Boden des Krystallisationsgefässes abscheiden, und nicht in feinen, die ganze Flüssigkeit durchsetzenden Nadeln, welche Krystallisationsweise stets eine Verunreinigung der Paranitrozimmtsäure mit Orthonitrozimmtsäure anzeigt.

Die Paranitrozimmtsäure kann längere Zeit auf eine Temperatur von 280—290° erhitzt werden, ohne vollständig zersetzt zu werden. Etwa darin vorhandene geringe Mengen von Orthonitrozimmtsäure finden sich in dem dabei gebildeten Sublimat. Um uns von der Reinheit der zu unseren Versuchen verwandten Säure zu überzeugen, haben wir darin den Stickstoff und in ihrem Silbersalz das Silber bestimmt. Die dabei erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_7NO_4$	
N	7.25 pCt.	7.65 pCt.
	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_6AgNO_4$	
Ag	36 pCt.	35.99 pCt.

Wir haben uns ferner vergewissert, dass die von uns benutzte Säure durch Oxydation in Paranitrobenzoesäure umgewandelt wird.

Orthonitrozimmtsäure. Behufs Isolirung derselben haben wir, ähnlich wie Beilstein und Kuhlberg, das aus den früher erwähnten vier Alkoholauszügen gewonnene Nitrosäuregemisch mit

<sup>1)</sup> loc. cit.

absolutem Alkohol übergossen und durch Einleiten von Salzsäuregas in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheidet sich paranitrozimmtsaurer Aethyläther sofort in reinem Zustande in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln aus, welche bei 137—138° schmelzen. Nach etwa einer Stunde filtrirt man und fällt aus dem Filtrat die gelöst gebliebenen Nitrozimmtsäureäther durch Wasser. Die völlig erstarrte, zwischen Fliesspapier getrocknete Masse wird in nicht zu wenig siedendem Alkohol gelöst; man lässt krystallisiren, filtrirt, fällt von Neuem mit Wasser, und wiederholt diese Operationen, solange man beim Umkrystallisiren noch die oben beschriebenen, feinen Nadeln erhält. Aus der Lösung, welche selbst nach längerer Zeit nicht mehr Krystalle absetzt, scheidet Wasser reinen orthonitrozimmtsauren Aethyläther zunächst als Oel ab. Die nach einiger Zeit erstarrende Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol in grossen, wohlausgebildeten Krystallen, dem Anschein nach Combinationen aus Würfel und Octaëder, erhalten werden, welche den von Beilstein und Kuhlberg gefundenen Schmelzpunkt von 42° zeigen. Die aus dem reinen Aethyläther durch Verseifen erhaltene Orthonitrozimmtsäure schmilzt etwas höher, als dies Beilstein und Kuhlberg angeben, nämlich nicht bei 232° sondern bei 237°, und zeigt im Uebrigen die von den genannten Forschern mitgetheilten Eigenschaften.

**Metanitrozimmtsäure.** Dieselbe wurde nach R. Schiff's<sup>1)</sup> Vorgange durch vierstündiges Erhitzen von Metanitrobenzaldehyd (10 Th.) mit Essigsäureanhydrid (14 Th.) und Natriumacetat (6 Th.) dargestellt. Man erhält sie schnell in reinem Zustande, wenn man das erkaltete Reactionsproduct in Wasser aufnimmt, die trübe Flüssigkeit mit Aether auszieht und die ätherische Lösung mit Sodalösung schüttelt. Aus letzterer fällt verdünnte Schwefelsäure die gebildete, bei 196—197° schmelzende Metanitrozimmtsäure. Auch in diesem Falle haben wir, wie bei der Paranitrozimmtsäure, beobachtet, dass bereits sehr geringe Verunreinigungen, welche den Schmelzpunkt nicht mehr beeinflussen, im Stande sind, die Art und Weise der Krystallisation sehr erheblich zu modificiren. Wenn man bei der Bereitung von Metanitrozimmtsäure von reinem bei 58° schmelzendem, in wohlausgebildeten Nadeln krystallisirendem Metanitrobenzaldehyd ausgeht, so erhält man ohne Weiteres eine in deutlichen Nadeln krystallisirende Verbindung; wenn man dagegen dieselbe Nitrosäure aus undeutlich krystallisirendem Metanitrobenzaldehyd darstellt, so wird eine Substanz gewonnen, welche allerdings ebenfalls bei 196—197° schmilzt, sich jedoch trotz wiederholtem Umkrystallisiren, Aufnehmen in Natriumcarbonatlösung

<sup>1)</sup> loc. cit.

etc. stets als feines Krystallpulver und nicht in den vorhin erwähnten, wohlausgebildeten Nadeln aus ihren Lösungen abscheidet.

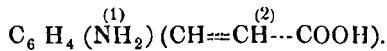
#### Amidozimmtsäuren.

Die drei isomeren Amidozimmtsäuren lassen sich nach den von uns gemachten Erfahrungen am leichtesten rein und im krystallisirten Zustande gewinnen, wenn man die denselben entsprechenden Nitrozimmtsäuren nach einem von L. Claisen und C. M. Thompson <sup>1)</sup> angegebenen Verfahren in einer Auflösung in Barytwasser mittelst Eisenvitriols reducirt.

Die dabei innezuhaltenden Bedingungen sind die folgenden:

10 Th. mit Wasser fein angeriebene Nitrozimmtsäure werden in einem 6000 Th. Wasser fassenden Kolben unter Zusatz von 30 Th. Bariumhydrat (das ist die zur Bildung von nitrozimmtsäurem Barium nöthige Menge) in etwa 2000 Th. heissen Wassers gelöst. Man fügt darauf eine Auflösung von 90 Th. krystallisirten Eisensulfats und schliesslich zur vollständigen Zersetzung der Eisensalze eine Lösung von 120 Th. Bariumhydrat hinzu. Man erhitzt den Kolben unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade, bis der vorhandene Niederschlag die rothbraune Farbe des Eisenoxydhydrates angenommen hat, filtrirt, und fällt aus dem noch heissen Filtrat das überschüssige Bariumhydrat durch Kohlensäure. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit, welche das Bariumsalz der gebildeten Amidozimmtsäure in Auflösung enthält, wird eingedampft.

#### Orthoamidozimmtsäure.



Wenn man zur Reduction der Orthonitrozimmtsäure genau die nach der Gleichung:

$$R \dots NO_2 + 6[Fe(OH)_2] + 4H_2O = R \dots NH_2 + 3[Fe_2(OH)_6]$$

erforderliche Menge von Eisenvitriol anwendet, so erscheint die vom Eisenoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit im durchfallenden Lichte hell bis dunkelgrün, im auffallenden Lichte hellsaftgrün. Die Substanz, welche die Färbung der Lösung bedingt, wird bei dem Ausfällen des überschüssigen Bariumhydrats durch Kohlensäure theilweise mit niedergeschlagen und lässt sich der Flüssigkeit durch Kochen mit Thierkohle vollständig entziehen. Sie ist ein Nebenproduct, welches durch die oxydirende Einwirkung des Eisenoxydhydrats auf Orthoamidozimmtsäure entsteht; ihre Bildung lässt sich vermeiden, wenn man von vornherein einen geringen Ueberschuss von Eisenvitriol anwendet. In diesem Falle ist das Ende der Reaction nicht aus dem Ansehen des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1946.

Eisenniederschlag zu erschliessen, welcher dauernd dunkel und missfarbig bleibt. Unsere Versuche haben nun gezeigt, dass bei Anwendung überschüssigen Eisenvitriols ein etwa vierstündiges Digeriren auf dem Wasserbade genügt, um die Umwandlung der Orthoamidozimmtsäure in Orthoamidozimmtsäure zu bewirken. Die von dem missfarbigen Eisenniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist hellgelb und nur dann dunkler gefärbt, wenn man das Erhitzen zu lange fortgesetzt hat.

Wenn man den Bariumcarbonatniederschlag, in welchen geringe Mengen der färbenden Materie übergegangen sind und welcher daher eine grüne Farbe augenommen hat, erhitzt, so tritt ein Geruch auf, welcher zugleich an den des Indigos und des Indols erinnert. Es liegt nahe, an Beziehungen des fraglichen Farbstoffs zu dem Indigo zu denken; es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, die chemische Natur desselben weiter aufzuklären.

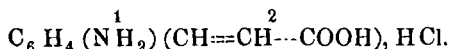
Bei dem Eindampfen der auf die eine oder andere Weise erhaltenen hellgelben Auflösung von orthoamidozimmtsäurem Barium scheidet sich zunächst noch etwas Bariumcarbonat, gefärbt durch mit niedergerissene Zersetzungsproducte aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird weiter eingeengt, bis sie sich beim Erkalten mit einer Krystallhaut bedeckt. Bei mehrstündigem Stehen setzen sich dann am Boden der Schale farblose Krystalldrusen von orthoamidozimmtsäurem Barium ab, welche von feinen, büschelförmig vereinigten, langen Nadeln von Carbostyryl durchsetzt sind. Die letztere Verbindung ist in heissem Wasser leichter löslich, als das orthoamidozimmtsäure Barium und kann von diesem dadurch getrennt werden, dass man die Flüssigkeit gerade so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die langen weissen Fäden gelöst sind, und dann filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das unter den angegebenen Bedingungen allerdings in nur geringer Menge gebildete Carbostyryl in reinem Zustande ab. Das auf dem Filter zurückbleibende orthoamidozimmtsäure Barium wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich schwierig löslich ist, gereinigt. Das reine Salz krystallisirt in äusserst lockeren, weissen, sternförmig vereinigten Prismen, welche unter dem Mikroskop als auf beiden Seiten zugespitzte Tafeln erscheinen. Seine wässerige Lösung zeigt besonders an den Rändern eine schöne blaugrüne Fluorescenz. Wenn man eine Auflösung des reinen Bariumsalzes in siedendem Wasser soweit abkühlen lässt, dass soeben einige Krystalle beginnen sich auszuscheiden, und dann der noch immer heissen Flüssigkeit genau die für die Zersetzung des darin gelösten Bariumsalzes erforderliche Menge von Salzsäure hinzufügt, so krystallisirt beim Erkalten die freie Orthoamidozimmtsäure alsbald in gelben Nadeln aus. Dieselben lassen sich in kleinen Portionen leicht umkrystallisiren; bei dem für das Auflösen grösserer Mengen nothwendigen längeren Erhitzen tritt stets ein theilweises

Verharzen ein. Wenn man bei dem Zersetzen des Bariumsalzes nicht genau die angegebenen Vorsichtsmaassregeln innehält, so gewinnt man die Orthoamidozimmtsäure als lockereres Krystallpulver, aus welchem die beschriebenen Nadeln nur äusserst schwierig zu erhalten sind. Die gutkrystallisirte Verbindung hält sich an der Luft unverändert und erleidet auch beim Trocknen keine Zersetzung. Sie schmilzt in reinem Zustande bei 158—159° unter Gasentwicklung, ist schwierig in kaltem, und ziemlich leicht in heissem Wasser, sowie Alkohol und Aether löslich. Ihre Auflösungen fluoresciren intensiv blaugrün. Beim Erhitzen der freien Säure entwickelt sich, ebenso wie bei dem Erhitzen ihres Bariumsalzes, ein indolartiger Geruch; Carbostyril wird dabei nicht gebildet. Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I	II	I	II
C <sub>9</sub>	108	66.26	66.23	—
H <sub>9</sub>	9	5.52	5.85	—
N	14	8.60	—	8.64
O <sub>2</sub>	32	19.62	—	—
	163	100.000.		

Die Orthoamidozimmtsäure ist sowohl in verdünnten Säuren, als auch in verdünnten Alkalien leicht löslich. Von concentrirten Säuren wird die Verbindung erst beim Kochen aufgenommen. Bei dem Erkalten der so erhaltenen Lösungen scheiden sich Salze aus, welche hartnäckig mehr Säure zurückhalten, als der Formel C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, HR entspricht, wobei R irgend einen einwerthigen Säurerest bezeichnet. Die nämlichen Salze werden gefällt, wenn man Lösungen der Orthoamidozimmtsäure in verdünnten Säuren mit einem grösseren Ueberschuss concentrirter Säuren versetzt. Die betreffenden Verbindungen werden von Wasser leicht gelöst. Ob das hartnäckige Anhaften überschüssiger Säure, welches wir wiederholt durch die Analyse constatirt haben, von einer losen Verbindung der Elemente der Säure mit der Kohlenstoffseitenkette der Orthoamidozimmtsäure herrührt, ist bis jetzt durch den Versuch nicht festgestellt worden.

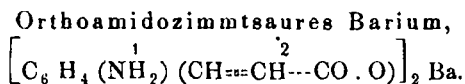
Chlorwasserstoffsäure Orthoamidozimmtsäure,



Das normale Salz krystallisirt aus einer heissen Lösung von Orthoamidozimmtsäure in verdünnter Salzsäure beim Erkalten in zu Warzen vereinigten, harten, derben Prismen, welche leicht löslich in Wasser sind. Die Bestimmung der Salzsäure in der bei 100° getrockneten Verbindung führte zu folgendem Ergebniss:

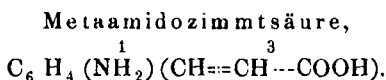
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> , HCl	
HCl	18.29 pCt.	18.17 pCt.





Die Verbindung ist bereits beschrieben worden; sie enthält kein Krystallwasser. Die Bestimmung des Bariums in der bei 100° getrockneten Substanz ergab das nachstehende Resultat:

	Theorie	Versuch
Ba	29.79 pCt.	29.55 pCt.



Die Reduction der Metanitrozimmtsäure verläuft unter den beschriebenen Bedingungen glatt; es entstehen dabei keine farbstoffartigen Zersetzungsproducte, auch wenn man genau die von der früher angeführten Gleichung geforderte Menge Eisenvitriol anwendet. Das gebildete metaamidozimmtsäure Barium ist in Wasser sehr leicht löslich, bleibt beim Verdampfen der schwach gelb gefärbten Lösung in krystallinischen Krusten zurück und wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich aus der durch Thierkohle entfärbten heissen Lösung beim Erkalten in glänzenden, farblosen Blättchen aus.

Bei dem Zersetzen einer concentrirten, wässerigen Lösung des Bariumsalzes mit Salzsäure oder essigsäurem Natrium und Salzsäure wird die freie Metaamidozimmtsäure als krystallinischer Niederschlag gefällt; man erhält sofort deutlich ausgebildete Krystalle, wenn man verdünnte, warme Lösungen anwendet. Die Metaamidozimmtsäure besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und scheidet sich aus Lösungen in heissem Wasser beim Erkalten in langen, stern- oder fächerförmig gruppirten Nadeln, welche hellgelb mit einem Stich in's Grüne gefärbt sind und bei 180—181° schmelzen, ab. Die Verbindung ist schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Mazzara<sup>1)</sup> giebt an, dass er aus der mittelst Zinn und Salzsäure aus Metanitrozimmtsäure dargestellten chlorwasserstoffsäuren Metaamidozimmtsäure die freie Amidosäure nicht habe im krystallisirten Zustande gewinnen können. Wir haben auf analogem Wege Metanitrozimmtsäure reducirt, nämlich mittelst der von Limpricht<sup>2)</sup> empfohlenen Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure, und uns überzeugt, dass aus dem nach dem Ausfällen des Zinns bei dem Eindampfen der Lösung krystallisirenden salzsauren Salze durch Zersetzen seiner noch etwas sauren Auflösungen mit Natriumacetat ohne

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 95.

Schwierigkeit die oben beschriebene, schön krystallisirende Metaamidozimmtsäure abgeschieden werden kann.

Elementaranalyse der freien Metaamidozimmtsäure:

		Theorie		Versuch	
				I.	II.
C <sub>9</sub>	108	66.26	66.17	—	—
H <sub>9</sub>	9	5.52	5.91	—	—
N	14	8.60	—	8.71	—
O <sub>9</sub>	32	19.62	—	—	—
		163	100.00.		

Die Metaamidozimmtsäure löst sich leicht in verdünnten Säuren und Alkalien; aus Auflösungen in ersteren werden auf Zusatz concentrirter Säuren schön krystallisirende Salze abgeschieden. Dieselben halten nicht, wie die auf gleichem Wege bereiteten Salze der Orthoamidozimmtsäure, hartnäckig überschüssige Säure zurück, sondern haben genau die von der Formel C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, HR geforderte Zusammensetzung, wobei wiederum durch R irgend ein einwerthiger Säurerest bezeichnet ist.

Chlorwasserstoffsäure Metaamidozimmtsäure,  
C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N O<sub>2</sub>, H Cl.

Das auf die oben erwähnte Weise bereitete Salz bildet glänzende, farblose Blättchen. In der bei 100° getrockneten Substanz wurde die nachstehend verzeichnete Menge Salzsäure gefunden:

	Berechnet	Gefunden
HCl	18.29 pCt.	18.20 pCt.

Salpetersäure Metaamidozimmtsäure, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>.

Das auf gleichem Wege dargestellte salpetersäure Salz krystallisirt in feinen, nahezu farblosen Nadeln. Die Salpetersäure wurde in der bei 100° getrockneten Verbindung nach dem von dem einen von uns modificirten Verfahren von Schulze<sup>1)</sup> bestimmt.

	Berechnet	Gefunden
HNO <sub>3</sub>	27.87 pCt.	27.65 pCt.

Metaamidozimmtsaures Barium (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ba + 2aq.

Das bereits beschriebene Bariumsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche es bei 100° verliert. Bestimmung des Krystallwassers:

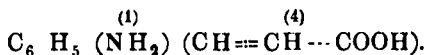
	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	7.24 pCt.	6.83 pCt.

Die Bariumbestimmung in der bei dieser Temperatur getrockneten Verbindung lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Ba	29.79 pCt.	29.57 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1041.

## Paraamidozimmtsäure



Bei der Reduction der Paranitrozimmtsäure nach der beschriebenen Methode werden hellgelbe Lösungen von paraamidozimmtsäurem Barium erhalten. Nur wenn man das Erhitzen sehr lange fortgesetzt hat, nimmt die Flüssigkeit eine dunklere Farbe an. In diesem Falle wird bei dem Hinzufügen von Salzsäure ein sich in schwarzen Flocken abscheidendes Zersetzungsproduct gefällt. Die Lösung wird zunächst auf dem Wasserbade, später unter der Glocke einer Luftpumpe eingedampft; das Bariumsalz bleibt dabei als harte, braune, amorphe Masse zurück, aus welcher wir deutliche Krystalle nicht haben gewinnen können. Wir haben aus diesem Grunde von einer Analyse desselben Abstand genommen. Die Auflösungen des Bariumsalzes können auf dem Wasserbade nicht zur Trockne gebracht werden, ohne dass die Verbindung dabei Zersetzung erleidet und im Wasser theilweise unlöslich wird.

Aus möglichst concentrirten Auflösungen des Bariumsalzes wird bei vorsichtigem Zusatz von Salzsäure die freie Paraamidozimmtsäure als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt. Die zuerst fallenden Antheile sind reiner als die später ausgeschiedenen, welchen sich ein dunkel missfarbiges, in Wasser unlösliches Zersetzungsproduct beimischt. Besser krystallisirt gewinnt man die Paraamidozimmtsäure, wenn man die noch heisse Lösung ihres Bariumsalzes mit Natriumacetat und Salzsäure vermischt. Bei dem Erkalten scheiden sich dann zunächst farblose, kuglige, sehr lockere Krystallgruppen ab, welche bald eine schmutzig graue Farbe annehmen. Man saugt davon die Lösung auf einem Filter möglichst rasch mittelst einer Wasserpumpe ab und krystallisirt den Rückstand aus den schon bei der Orthoamidozimmtsäure angeführten Gründen in kleinen Portionen, am besten in Reagirgläsern um. Es bleibt dabei stets eine dunkel blaugrüne Masse ungelöst zurück, welche von Alkohol zunächst mit intensiv blauer Farbe, von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wird. Setzt man die Substanz einige Stunden der Einwirkung der Luft aus, so löst sie sich in Alkohol mit rother Farbe. Ob und in welchen Beziehungen dieser Farbstoff zu dem bereits bei der Beschreibung der Orthoamidozimmtsäure erwähnten steht, haben wir bis jetzt nicht näher untersucht.

Aus den, eventuell durch Thierkohle gereinigten Lösungen in heissem Wasser scheidet sich die Paraamidozimmtsäure bei dem Erkalten in kugelförmigen, aus feinen hellgelben Nadeln bestehenden Krystallaggregaten ab. Die reine Verbindung schmilzt unter Gasentwicklung bei 175—176°, sie ist leicht löslich in heissem, weniger

leicht in kaltem Wasser, unschwer auch in Alkohol und Aether. Die Paraamidozimmtsäure ist eine ungemein leicht zersetzbare Substanz; wenn man dieselbe z. B. in Aether aufnimmt und diesen verdunstet, so bleibt nicht die unveränderte Verbindung, sondern ein rothes Harz zurück.

Elementaranalyse der Paraamidozimmtsäure:

		Theorie	Versuch	
			I.	II.
C <sub>9</sub>	108	66.26	65.91	—
H <sub>9</sub>	9	5.52	6.02	—
N	14	8.60	—	8.89.
O <sub>2</sub>	32	19.62	—	—
	163.	100.00.		

Von verdünnten Säuren und Alkalien wird die Paraamidozimmtsäure mit grösster Leichtigkeit aufgenommen. Aus Auflösungen in verdünnten Säuren fallen concentrirte Säuren krystallisirende Salze, Chlorwasserstoffsäure z. B. eine in farblosen, glänzenden Blättchen sich abscheidende Verbindung. In den auf diese Weise dargestellten Salzen haben wir, wie in den unter gleichen Bedingungen aus der Orthoamidozimmtsäure gewonnenen Salzen, durch die Analyse stets mehr Säure nachgewiesen, als der Formel C<sub>9</sub> H<sub>9</sub> NO<sub>2</sub>, HR entspricht.

Chlorwasserstoffsäure Paraamidozimmtsäure,  
C<sub>9</sub> H<sub>9</sub> NO<sub>2</sub>, HCl.

Das normale Salz erhält man, wenn man die Auflösung der Paraamidozimmtsäure in verdünnter Salzsäure vorsichtig eindampft. Aus der concentrirten Lösung, welche eine braune Farbe angenommen hat, scheiden sich zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln ab. Dieselben sind ungemein leicht löslich in Wasser und daher äusserst schwierig umzukrystallisiren. Wir haben dieselben auf einem Filter gut abgesogen, bei 100° getrocknet und direkt zur Analyse verwendet. Es wurde darin die nachstehend verzeichnete Menge Salzsäure gefunden:

	Berechnet	Gefunden
HCl	18.29	18.46.

Weitere Eigenschaften der drei isomeren Amidozimmtsäuren.

In schwach ammoniakalischen Auflösungen der Amidozimmtsäuren werden durch die hierunter angeführten Salzlösungen die folgenden Reactionen hervorgerufen:

Durch Lösung von	Orthoamidozimmtsäure	in schwachammoniakalischen Lösungen von	Paraamidozimmtsäure
Zinksulfat . . . . .	weisse, krystallinische Fällung, unlöslich selbst in heissem Wasser,	weisse krystallinische Fällung, schwerlöslich in heissem Wasser, beim Erkalten der Lösung in Nadeln ausfallend,	weisse flockige, in heissem Wasser lösliche Fällung.
Silbernitrat . . . . .	weisser, käsiger Niederschlag, löslich in viel heissem Wasser, beim Erkalten in undeutlichen Krystallaggregaten ausfallend,	weisse flockige Fällung, sehr schwer löslich in heissem Wasser,	weisser käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser, beim Kochen braun werdend.
Kupfersulfat . . . . .	hellgrüne Fällung, welche namentlich beim Kochen rasch nachdunkelt,	dunkelgrüner Niederschlag, welcher beim Erhitzen dem Anschein nach keine Veränderung erleidet,	schmutzig braune, flockige Fällung.
Bleiacetat . . . . .	hellgelbe Fällung, welche sich beim Erhitzen harzig zusammenzieht, sich dann löst, und beim Erkalten in undeutlichen Krystallaggregaten wieder abscheidet,	weisser flockiger Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen löst, ohne sich harzig zusammenzuballen und beim Erkalten in Nadeln wieder abscheidet,	weisse flockige Fällung, welche sich beim Erhitzen löst und beim Erkalten krystallinisch abscheidet.

Fehling'sche Lösung wird bei längerem Kochen durch Paraamidozimmtsäure reducirt, schwieriger durch Orthoamidozimmtsäure und am schwierigsten durch Metaamidozimmtsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst Orthoamidozimmtsäure auf, ohne dass die Lösung sich färbt; Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure bewirkt eine rothbraune Färbung. Metaamidozimmtsäure wird von derselben Säure ebenfalls ohne charakteristische Farbenerscheinungen gelöst; kleine Mengen rauchender Salpetersäure rufen in der Lösung keine Farbenveränderung hervor. Gegen Paraamidozimmtsäure verhält sich concentrirte Schwefelsäure und ein Gemisch derselben mit rauchender Salpetersäure wie gegen die Orthoamidozimmtsäure.

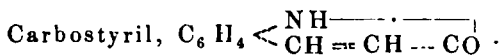
Auf Zusatz von Platinchlorid scheiden sich aus einer Lösung des salzsauren Salzes:

- 1) der Orthoamidozimmtsäure nach langer Zeit kleine, an den Enden stumpf zugespitzte Tafeln,
- 2) der Metaamidozimmtsäure ein gelber, krystallinischer Niederschlag,
- 3) der Paraamidozimmtsäure bei mehrstündigem Stehen lange, spitze Nadeln aus.

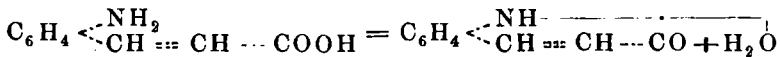
Die drei isomeren Amidozimmtsäuren schmelzen im reinen Zustande bei den folgenden Temperaturen:

Ortho-	Meta-	Paraamidozimmtsäure
Schmelzpunkt 158—159°	180—181°	175—176°

Die Metaamidozimmtsäure ist die beständigste der drei Verbindungen, die Orthoamidozimmtsäure wird leichter verändert und die Paraamidozimmtsäure ist von den dreien die am leichtesten zersetzliche Säure.



Dass das von Chiozza aufgefundene Carbostyryl sich durch Wasserabspaltung aus der Orthoamidozimmtsäure und nicht aus Isomeren derselben nach der Gleichung:



bildet, war nach den bezüglich der inneren Condensation von Orthosubstitutionsproducten des Benzols von so vielen Seiten gemachten Erfahrungen vorauszusehen und ist auch in den letzten Jahren ziemlich allgemein angenommen worden. A. Baeyer und O. R. Jackson haben (*loc. cit.*) durch Darstellung von Acetorthoamidozimmtsäure und Erhitzen derselben Orthoamidozimmtsäure zuerst glatt in Carbostyryl umgewandelt; sie heben hervor, dass die freie Orthoamidozimmtsäure bei höherer Temperatur nicht in Carbostyryl übergehe, sondern dabei

eine weitergehende Zersetzung erleide. Wir können diese Beobachtung durchaus bestätigen.

Das von Chiozza nachgewiesene Auftreten von Carbosytril bei der Reduction eines Gemisches von Ortho- und Paranitrozimmtsäure mit wässrigem Schwefelammonium, sowie die von uns beobachtete Bildung der nämlichen Verbindung bei dem Erhitzen von ortho-nitrozimmtsäurem Barium mit Bariumhydrat und Ferrohydrat, zusammen mit den Beobachtungen von Baeyer und Jackson zeigen, dass das Carbosytril unter mannichfach verschiedenen Bedingungen entsteht. Wir sind denselben etwas weiter nachgegangen und haben gefunden, dass die Orthoamidozimmtsäure sich am glattesten durch längeres Erhitzen einer mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzten wässrigen Auflösung ihres chlorwasserstoffsäuren Salzes am Rückflusskühler in Carbosytril umwandeln lässt. Während das lufttrockne, normale, salzsaure Salz sich, ohne verändert zu werden, längere Zeit auf 100° erhitzen lässt, spalten sich unter den genannten Bedingungen daraus allmählich Salzsäure und Wasser ab, und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten nach einiger Zeit ein weisser, voluminöser Niederschlag ab, welcher sich nicht mehr, wie die salzsaure Orthoamidozimmtsäure, in kaltem Wasser, oder wie die freie Orthoamidozimmtsäure, in verdünntem Ammoniak löst, nicht mehr Salzsäure enthält und von heissem Wasser unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge eines bräunlichen Harzes aufgenommen wird. Die Lösung trübt sich beim Erkalten zunächst milchig, später erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen, kleinen Nadeln. Durch Umkrystallisiren wird die Verbindung im reinen Zustande gewonnen. Sie bildet dann lange, äusserst dünne, fadenähnliche, seidenglänzende Nadeln, welche um einen Mittelpunkt gruppirt sind und bei 196° schmelzen.

Die Substanz ist völlig geruchlos; ein bei der Reduction der Ortho-nitrozimmtsäure stets auftretender, eigenthümlicher Geruch rührt von anderweitigen Umwandlungsproducten her.

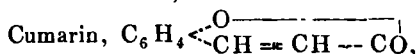
Die von Chiozza angegebenen Eigenschaften des Carbosytrils können wir bestätigen. Dasselbe löst sich kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Von viel Salzsäure wird es aufgenommen, ohne damit aber eine beständige Verbindung einzugehen; in verdünntem Ammoniak ist es unlöslich. Dieses Verhalten gestattet eine leichte Trennung des Carbosytrils von Spuren unzersetzter Orthoamidozimmtsäure.

Geschmolzenes Carbosytril bildet ein hellgelb gefärbtes Oel, aus welchem bei andauerndem Erhitzen glänzende weisse Nadeln der unveränderten Verbindung sublimiren.

## Elementaranalyse:

			Versuch	
			I.	II.
C <sub>9</sub>	108	74.48	74.15	—
H <sub>7</sub>	7	4.83	5.13	—
N	14	9.66	—	9.75
O	16	11.03	—	—
		145	100.00	

Das bei der Reduction von Orthonitrozimmtsäure mit Eisenvitriol und Bariumhydrat in geringer Menge sich bildende Carbostyryl wird sofort im chemisch reinen Zustande gewonnen; bei der Reduction von Gemischen aus Ortho- und Paranitrozimmtsäure mit wässrigem Schwefelammonium erhält man zunächst ein gelbes, krystallinisches Product, welches sich nur schwierig in reines Carbostyryl überführen lässt. Wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle oder Sublimation führen noch am besten zum Ziele.



sind analog zusammengesetzte Verbindungen, insofern als Carbostyryl als Cumarin aufgefasst werden kann, in welchem der am Benzolkern haftende Sauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt ist. Eine gewisse Analogie offenbart sich auch in dem im Ganzen indifferenten Verhalten beider Verbindungen. Der Gedanke liegt nahe, die eine in die andere überzuführen. Wir haben bis jetzt vergeblich versucht, aus Cumarin durch Digestion mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak unter Druck und bei höherer Temperatur Carbostyryl zu erhalten; dagegen haben wir constatirt, dass bei dem Behandeln wässriger Lösungen von Carbostyryl mit salpetriger Säure ein cumarinartiger Geruch auftritt, ohne dass es uns jedoch bislang gelungen wäre, Cumarin aus der erwähnten Lösung zu isoliren. Carbostyryl entsteht aus Orthoamidozimmtsäure, wie aus der Bildung desselben bei der Reduction von Orthonitrozimmtsäure durch Schwefelammonium, sowie durch Eisenvitriol und Bariumhydrat einerseits und aus der beschriebenen Condensation der Orthoamidozimmtsäure bei längerem Kochen ihrer Auflösungen in wenig überschüssiger Salzsäure andererseits hervorgeht, sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung; für die Umwandlung von Orthocumarsäure ist dagegen bis jetzt nur ein Weg, Erhitzen von Acetorthocumarsäure, aufgefunden worden.<sup>1)</sup>

Die erwähnte, schon durch die rationellen Formeln beider Verbindungen angedeutete, übrigens auch bereits von Baeyer

<sup>1)</sup> Tiemann und Herzfeld, diese Berichte X, 287



und Jackson <sup>1)</sup> betonte Analogie zwischen Cumarin und Carbostyryl erstreckt sich in gewisser Beziehung auch auf die Muttersubstanzen: Orthocumarsäure und Orthoamidozimmtsäure, und documentirt sich namentlich durch die leichte und weitgehende Zersetzung, welche beide beim Erhitzen im trockenen Zustande erleiden, und durch die charakteristische Fluorescenz, welche in Lösungen beider Säuren, sowie ihrer Salze hervortritt.

Dass aus Meta- und Paraamidozimmtsäuren unter den erwähnten, die innere Condensation von Orthoamidozimmtsäure ermöglichenden Bedingungen kein Carbostyryl oder keine carbostyrylartige Verbindung entsteht, haben wir mehrfach durch den Versuch constatirt. Bei dem Erhitzen saurer, salzsaurer Auflösungen von Metaamidozimmtsäure ist z. B. durchaus keine Veränderung der betreffenden Substanz zu beobachten; Paraamidozimmtsäure wird unter gleichen Umständen in ein braunes, amorphes Harz umgewandelt.

#### Darstellung von Orthoamidozimmtsäure aus Gemischen von Orthonitrozimmtsäure und Paranitrozimmtsäure.

Von den Bariumsalzen der drei Amidozimmtsäuren ist nur das der Orthoamidozimmtsäure in Wasser schwer löslich. Dieses Verhalten berechtigte zu der Hoffnung, dass es gelingen möge, aus Gemischen von Ortho- und Paranitrozimmtsäure, wie sie bei der Nitrirung von Zimmtsäure erhalten werden, durch Reduction mit Eisenvitriol und Bariumhydrat alsbald reine Orthoamidozimmtsäure zu gewinnen, mithin bei der Darstellung derselben die lästige, zeitraubende und nur geringe Ausbeuten gebende, vorherige Isolirung von Orthonitrozimmtsäure zu umgehen. Diese Voraussetzung ist durch das Experiment bestätigt worden. Wir haben zu unseren Versuchen die an Orthonitrozimmtsäure reichen, ersten alkoholischen Auszüge aus den Nitrirungsproducten der Zimmtsäure angewandt. Die Reduction wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Nach dem Eindampfen der durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Bariumhydrat befreiten Lösung schied sich ein Bariumsalz in glänzenden, stahlfarbenen Blättchen, untermischt mit den charakteristischen Fäden des Carbostyryls, in ziemlich erheblicher Menge ab, welches nicht durch blosses Umkrystallisiren, leicht aber unter Zuhilfenahme von Thierkohle von dem anhaftenden Farbstoff befreit werden konnte. Das von dem Carbostyryl getrennte Salz zeigte die dem orthoamidozimmtsäuren Barium eigenthümlichen Formen. Durch Zusatz der berechneten Menge Salzsäure zu einer heissen Auflösung desselben liess sich leicht reine Orthoamidozimmtsäure gewinnen.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Wir hoffen, durch die vorstehende Arbeit zur Charakterisirung der drei isomeren Amidozimmtsäuren in Etwas beigetragen und den Weg zur Darstellung besonders von Orthoamidozimmtsäure weiter geebnet zu haben. Der eine von uns beabsichtigt, die auf Umwandlung der Orthoamidozimmtsäure in Indol abzielenden Versuche fortzusetzen <sup>1)</sup>.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

Ueber eine Beziehung zwischen den Atomvolumen gewisser Elemente und den Bildungswärmen einiger ihrer Verbindungen von Walter Weldon (*Chem. News* 42, 171). Der Verfasser hat gefunden, dass die Bildungswärme correspondirender Verbindungen desselben negativen Elements mit einander nahestehenden positiven Elements um so grösser ist, je grösser das Atomvolumen des positiven Elements. Dies scheint ein allgemein giltiges Gesetz zu sein, da alle bisher bekannten Thatsachen sich demselben unterordnen. Nur Mangan und, sofern man es dem Zink zugesellt, Cadmium, machen eine Ausnahme. Letzteres folgt jedoch auch dem Gesetz, sofern man es mit Magnesium vergleicht. Das Verhältniss nun, in welchem die Grösse der Bildungswärme von correspondirenden Verbindungen ähnlicher Metalle zum Atomvolumen der letzteren steht, ist ein sehr einfaches. In vielen Fällen nämlich sind die Bildungswärmen der Verbindungen desselben negativen Elements aus gleichen Volumen ähnlicher Metalle einander gleich, in anderen verhalten sie sich wie 1:2, 2:3, 4:5 u. s. w. Man erhält daher, wenn man die Bildungswärmen von Verbindungen desselben negativen Elements mit einander nahestehenden Metallen durch das Atomvolumen der letzteren dividirt, Quotienten, welche einander gleich sind, oder in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen. Zum leichteren Verständniss ist eine Zusammenstellung von Beispielen in der folgenden Tafel gegeben, deren zweite bis sechste Verticalcolumnne

<sup>1)</sup> Inzwischen haben Versuche, die Orthoamidozimmtsäure durch die Einwirkung von Fäulnisfermenten in Indol umzuwandeln, welche Herr E. Baumann die Güte gehabt hat, für mich anzustellen, ein positives Ergebniss bis jetzt nicht geliefert. Es fragt sich daher, ob die von E. und H. Salkowski, sowie von E. Baumann beobachteten Zersetzungsproducte eiweissartiger Substanzen, welche unter gleichen Bedingungen in Indol resp. Skatol umgewandelt werden und welche wir in der vorstehenden Abhandlung zunächst als Amidosäuren angesprochen haben, nicht bereits condensirte, aromatische Orthoamidosäuren sind. Derartige Verbindungen würde man als Indol resp. Skatol auffassen können, in denen ein Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe ersetzt ist und die Zusammensetzung derselben würde vorerst durch die Formeln:  $C_6H_6N(COOH)$  resp.  $C_8H_8N(COOH)$  auszudrücken sein.