

sauren Reaktion das Phenylalanin abgeschieden. Durch Auflösen in heissem Wasser und Versetzen mit Alkohol wurde es in schönen Blättchen erhalten. Hat man mittelst Zinn und Salzsäure reducirt, so bleibt nach der Ausfällung des letzteren mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen die in Prismen krystallisirende salzsaure Verbindung des Phenylalanins zurück.

Das so erhaltene Phenylalanin ist selbstverständlich identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen. Es schmilzt wie dieses, über 260⁰ erhitzt, unter stürmischer Kohlensäureentwicklung, bildet mit Salzsäure das in Prismen krystallisirende, in starker Salzsäure sehr schwer lösliche einfach saure Salz. Auch das Kupfersalz besitzt die für Phenylalaninkupfer angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung. 0.4113 g Substanz verloren bei 100⁰ 0.034 g, entsprechend 8.34 pCt. Das mit zwei Wasser krystallisirende Phenylalaninkupfer verlangt 8.42 pCt. Die Analyse des reinen Phenylalanins ergab folgende Zahlen:

		Berechnet für
		C ₆ H ₅ ...CH ₂ ...CH...NH ₂
		COOH
Gefunden		
C	65.70	65.45 pCt.
H	6.98	6.66 »
N	8.71	8.48 »

München, im Juli. Chem. Labor. d. techn. Hochschule.

391. Edwin Ackermann: Ueber Salze und Aether des Aurins und der Rosolsäure.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Der direkte Nachweis, dass im Aurin und der Rosolsäure zwei Hydroxyle enthalten sind, gelingt nach den Versuchen von Graebe und Caro nicht durch Behandeln derselben mit Essigsäureanhydrid, da in der Kälte letzteres sich hinzuaddirt und beim Erhitzen die acetylrten Leukoderivate²⁾ entstehen. Es erschien zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über obige Farbstoffe von Interesse, diesen Nach-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ich benutze diese Gelegenheit, um einen Druckfehler zu verbessern. In der Arbeit von Caro und mir (diese Berichte XI, 1117) muss an Stelle von Triacetylaurin die Bezeichnung Triacetylleukaurin gesetzt werden. Ein Triacetylaurin existirt übrigens nicht. Graebe.

weis durch Darstellung von Salzen oder Aethern zu liefern. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Graebe folgende Arbeit ausgeführt.

Versuche, das Silbersalz des Aurins darzustellen, gaben mir bei der Analyse keine brauchbaren Resultate. Das aus dem Ammoniak-salz dargestellte Silbersalz enthielt einmal 32 pCt. und bei einer anderen Darstellung 31.1 pCt. Silber. Der Formel $C_{19}H_{13}AgO_3$ entspricht 27.2 pCt. Ag, während das Salz, $C_{19}H_{12}Ag_2O_3$, 42.8 Ag verlangt. Auch Caro und Graebe erhielten früher bei Versuchen, die Aether darzustellen, keine brauchbaren Resultate. Obiges Silbersalz bildet ein in Wasser unlösliches, braunrothes, krystallinisches Pulver. Die Fällung des in Ammoniak gelösten Aurins durch salpetersaures Silber ist keine vollständige.

Ein Kaliumsalz erhielt ich durch möglichst vollständiges Neutralisiren des Aurins mit Kalilauge und Eindampfen. Es bildet eine feste Masse, die prachtvoll in den verschiedensten Farben schillert und dessen Pulver eine braunrothe Farbe hat. Es ist in Wasser so löslich, dass es nicht krystallisirt; auch Alkohol löst es leicht.

Die Analysen gaben Zahlen, die sich der Zusammensetzung eines Aurinbikaliums nähern.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{19}H_{13}KO_3$	$C_{19}H_{12}K_2O_3$
K	17.1	11.8	21.3 pCt.

Durch Fällen einer Lösung von Aurin in Ammoniak durch essigsaures Blei erhielt ich ein basisches Salz als rothbraune Fällung, welche in Wasser unlöslich ist. Dasselbe enthielt 50.8 pCt. Pb. Einer Formel $2C_{19}H_{12}O_3 \cdot Pb + PbO$ entsprechen 50.5 pCt. Blei.

Da obige Resultate wohl nicht als beweisend angesehen werden können, dass Aurin eine zweibasische Säure ist, so habe ich versucht, das Aurin in ein Nitroderivat überzuführen, um den sauren Charakter zu erhöhen und dann leichter Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Tetranitroaurin, $C_{19}H_{10}(NO_2)_4O_3$,

wurde durch allmähliches Eintragen von gepulvertem Aurin in 4 Theile Salpetersäure von 1.51 spec. Gewicht dargestellt. Letztere muss hierbei durch kaltes Wasser kalt gehalten werden. Das Aurin löst sich auf und man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit. Nachdem alles Aurin gelöst war, wurde die Lösung in Wasser gegossen. Es scheidet sich die Nitroverbindung als hellgelber Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen aus Alkohol krystallisirt wurde. Man erhält das Tetranitroaurin in Form etwas bräunlich gelber mikro-

skopischer Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es gegen 140° .

	Berechnet	Gefunden
C	48.51	48.12 pCt.
H	2.12	2.30 »
N	11.91	11.96 »

Das Tetranitroaurin ist fast unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, dagegen leicht löslich in Alkohol. In Alkalien und kohlen-sauren Alkalien löst es sich mit dunkelrother Farbe.

Das Baryumsalz wird als braunrother Niederschlag durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Tetranitroaurin mit Chlorbaryum erhalten. Bei 150° getrocknet, bildet es ein schwarzes Pulver mit grünlichem Metallglanz und entspricht der Formel $C_{19}H_8(NO_2)_4O_3 \cdot Ba$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22.6	22.5 22.7 pCt.

Das Silbersalz, $C_{19}H_8(NO_2)_4O_3Ag_2$, wird durch Fällen der Lösung des Ammoniak-salzes mit Silbernitrat als schwarzbrauner Niederschlag gewonnen, der sich beim Auswaschen etwas zersetzt. Die Analysen geben daher etwas weniger Silber als der Formel entspricht, doch enthält das Salz zweifellos zwei Atome Silber. Beim Erhitzen verpufft das Salz.

	Berechnet	Gefunden
Ag	31.5	30.2 29.9 pCt.

Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre auf 100° den

Aethyläther des Tetranitroaurins, $C_{19}H_8(NO_2)_4O_3(C_2H_5)_2$.

Derselbe krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Krystallen, die gegen 105° schmelzen, in Benzol und Alkohol leicht löslich sind, sich aber in Wasser nicht lösen. Durch kohlen-saure Alkalien wird der Aether nicht gelöst.

	Berechnet	Gefunden
C	52.47	52.84 pCt.
H	3.42	3.72 »

Silbersalz und Aether des Tetrabromaurins.

Eine weitere Bestätigung, dass das Aurin zwei Hydroxyle enthält, liefern die Analysen des Silbersalzes des gebromten Aurins und des daraus entstehenden Aethers.

Das Tetrabromaurinsilber, $C_{19}H_7Br_4O_3, Ag_2$, ist ein dunkel-violetter Niederschlag, der trocken einen starken grünen Metallglanz besitzt und der in Wasser, Aether und Benzol unlöslich ist.

	Berechnet		Gefunden	
Ag	26.3	26.3	26.1	26.6 pCt.

Das Silbersalz verwandelt sich durch Erhitzen mit Jodäthyl in einen in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Aether. Derselbe krystallisirt in mikroskopischen Kryställchen von röthlicher Farbe und schmilzt zwischen 110—115°. Kohlensaure Alkalien lösen ihn nicht. Die Zusammensetzung entspricht einem Biäthyläther des Tetrabromaurins.

	Berechnet		Gefunden
für $C_{19}H_8Br_4O_3(C_2H_5)_2$			
Br	48.3		48.9 pCt.

Silbersalz und Aether der Tetrabromrosolsäure.

Aus der Tetrabromrosolsäure wird, wie aus der Aurinverbindung, durch Zusatz von Silbernitrat zu der ammoniakalischen Lösung das Silbersalz als dunkelvioletter Niederschlag gewonnen.

	Berechnet		Gefunden
für $C_{20}H_{10}Br_4O_3Ag_2$			
Ag	25.9	26.2	25.2 pCt.

Mit Jodäthyl entsteht bei 100° ein in Alkohol, Benzol und Aether löslicher Diäthyläther, der zwischen 110—115° schmilzt und sich weder in Wasser noch in kohlensauren Alkalien löst.

	Berechnet		Gefunden
für $C_{20}H_{10}Br_4O_3(C_2H_5)_2$			
Br	47.2		47.6 pCt.

Genf. Universitätslaboratorium.

392. F. Krafft: Ueber den »Cetylalkohol« und die »Cetyl-essigsäure«.

(Eingegangen am 15. Juli 1884.)

Durch Reduktion des Palmitinaldehyds vermittelt Zinkstaub und Eisessig wurde vor etwa einem Jahre vollkommen reiner Hexadecylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, von mir dargestellt und gleichzeitig dessen Identität mit dem Hauptbestandtheile des »Cetylalkohols« aus Wallrath nachgewiesen (diese Berichte XVI, 1721). Dabei musste aber auch constatirt werden, dass der in Arbeit genommene käufliche »Cetylalkohol« Beimengungen enthält, welche sich sofort durch ihren höheren Siedepunkt verrathen. Auf meine Veranlassung ist es nun Hrn. Th. Steinmann gelungen, zunächst aus einem von C. A. F. Kahl-