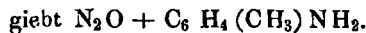
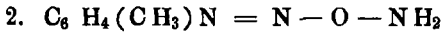
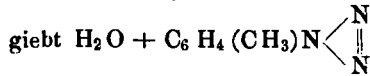
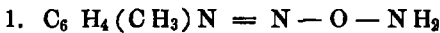


erklären. Dieses Zwischenproduct würde sich dann nach zwei Richtungen zersetzt haben:



ad 1. Wie ich nachgewiesen habe war das nebenbei entstehende Oel Diazotoluolimid.

ad 2. Um den zweiten Reactionsverlauf zu beweisen, musste ich das bei der Operation entweichende Gas einer genaueren Prüfung unterziehen. Dasselbe wurde im Kohlensäurestrom über Kalilauge in drei Portionen aufgefangen und erwies sich als ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul, die ersteren Portionen enthielten mehr Stickstoff, die letzte überwiegend Stickoxydul. Durch Auffangen über Wasser und mehrmaliges Schütteln konnten 50 bis 60 pCt. absorbiert werden. Ausserdem überzeugte ich mich durch Einführung eines glimmenden Spahns von der Natur des Gases. Hiermit glaube ich den Uebergang des *p*-Diazotoluols in *p*-Toluidin erklärt zu haben.

Mit der Frage, ob das Zwischenproduct selbst zu fassen ist, bin ich noch beschäftigt.

Noch will ich hinzufügen, dass ich anstatt Hydroxylamin  $\beta$ -Methylhydroxylamin auf *p*-Diazotoluolchlorid einwirken liess. Dabei scheidet sich sofort ein krystallisirter Körper ab, dessen Untersuchung weiteres Licht über den Mechanismus der obigen Reaction werfen wird.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

#### 54. J. Mai und K. Aschoff: Directe Darstellung des Collidins aus Collidindicarbonsäureäthylester.

[Aus dem Univ.-Laborat. Heidelberg.]

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die von Hantzsch angegebene Darstellungsweise des Collidins (Annal. 215, 26) zu vereinfachen, versuchten wir, dasselbe direct durch Erhitzen einer Mischung des Collidindicarbonsäureäthylesters mit Natronkalk zu erhalten. Zu dem Zwecke mischten wir 5 g dieses Esters mit ca. 25 g trockenem Natronkalk und unterwarfen das Gemenge in einem Retörtchen der Destillation, indem wir zuerst ganz

schwach, später ziemlich stark erhitzten. Das erhaltene Destillat wurde rectificirt und der bei 170—172° übergehende Antheil, welcher dem von Hantzsch beschriebenen Collidin entsprach, getrennt aufgefangen. Sein Gewicht betrug 1.7 g, also ca. 75 pCt. der theoretischen Menge.

Bei einem zweiten Versuche lieferten 10 g des Esters 3.2 g reines Collidin oder ca. 70 pCt. der berechneten Ausbeute. Es ist also möglich, unter Umgehung der vorherigen Verseifung des Esters durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge das Collidin durch einfache Destillation des Esters mit Natronkalk zu erhalten, und es verläuft diese Reaction bei vorsichtigem, langsamem Erhitzen fast quantitativ. Um letzteres zu erreichen, empfiehlt es sich, zuerst ein Oelbad anzuwenden.

Im Anschluss daran untersuchten wir das Verhalten des Hydrocollidindicarbonsäureäthylesters bei der trockenen Destillation mit Natronkalk. Ein hierbei auftretender Ammoniakgeruch liess auf eine theilweise Zerstörung des Pyridinringes schliessen; das erhaltene Destillat zeigte den Geruch des Collidins, hatte aber keinen constanten Siedepunkt und war offenbar eine Mischung verschiedener Verbindungen. Ebensovienig war bei der Destillation des Hydroesters mit Natriummethylat ein einheitliches Product zu erhalten; ein Geruch nach Ammoniak trat hier nicht auf. Eine Untersuchung der hierbei entstehenden Verbindungen steht noch aus.

#### 55. Eduard Spiegler: Eine empfindliche Reaction auf Eiweiss im Harne.

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den zahlreich bekannten Reactionen zur Auffindung von Eiweiss im Harne ist von den bisher bekannten die Ferrocyanium-Essigsäure-Reaction die empfindlichste. Doch hat auch diese Reaction eine Grenze, an der es selbst dem Geübtesten schwer fällt zu entscheiden, ob eine auf Eiweiss hinweisende Trübung vorliegt oder nicht.

Diese Grenze noch weiter hinauszustecken, wird durch die Reaction, die ich hiermit vorschlagen zu können glaube, erreicht, denn dieselbe giebt für jene geringsten Eiweissmengen noch eine Entscheidung, wo die Ferrocyanium-Reaction gar kein oder kein unzweideutiges Resultat mehr liefert.