

musste. Für die langdauernde Erhitzung wurde daher ein Metallbad und eine Heizung mit einem geeigneten Regulator benutzt, welcher von Hrn. W. Raum in seiner Dissertation<sup>1)</sup> genau beschrieben worden ist. Bei dem 65tägigen Erhitzen stieg die Temperatur niemals mehr als 4—5° C. über 300° C.

Von den angewandten 6 Kugeln überlebten nur drei die ihnen zugemuthete andauernde Erhitzung, während die übrigen sprangen. In den ersteren war Wasserbildung eingetreten, welche betrug:

9.5 pCt.,    0.4 pCt.,    1.3 pCt.

Noch sei erwähnt, dass wir auch einen Versuch bei noch niedriger Temperatur anstellten, indem wir Knallgaskugeln während 218 Tagen und Nächten ununterbrochen im kochenden Wasserbade erhitzen. Hier war indessen, wie zu erwarten, keine nachweisbare Reaction eingetreten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

#### 550. G. Staats: Ueber den gelben Blattfarbstoff der Herbstfärbung.

(Eingegangen am 30. October.)

Es schien mir von Interesse zu sein, festzustellen, ob bei der Herbstfärbung der Blätter das Chlorophyll in seine, zuerst von Fremy und Hoppe-Seyler<sup>2)</sup> gefundenen, und später von E. Schunck<sup>3)</sup> näher beschriebenen Componenten: Phylloxanthin und Phyllocyanin gespalten wird, so zwar, dass letzteres zerstört wird und das Phylloxanthin die Gelbfärbung der Blätter bewirkt.

Durch Digeriren der durch Herbstfärbung völlig gelben Blätter der Sommerlinde mit siedendem Alkohol erhält man eine intensiv gelbe Lösung. Um diese Lösung mit der des Phylloxanthins zu vergleichen, zerlegte ich nach der Methode von E. Schunck<sup>4)</sup> durch Einleiten von Salzsäuredämpfen das Linden- sowie Pseud-Akazienchlorophyll in Phylloxanthin und Phyllocyanin. Hierbei erhielt ich aus Akazienchlorophyll ungleich mehr Phyllocyanin als aus Lindenchlorophyll. Das Linden- und Pseud-Akazienphylloxanthin zeigen die rothe Fluorescenz des Chlorophylls, während diese Erscheinung an der alkoholischen Lösung der durch Herbstfärbung gelben Linden-

<sup>1)</sup> Heidelberg 1895; vergl. auch Bodenstein, Dissert., Heidelberg 1894.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 1555.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, Ref. 567.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 18, Ref. 567.

blätter nicht auftrat. Demnach ist Herbstgelb (ich empfehle den Namen *Autumnixanthin*) mit *Phylloxanthin* nicht identisch.

Durch Kalilauge erhielt ich in den siedenden alkoholischen Lösungen des Herbstgelbs der Sommerlinde und Hainbuche rothbraune Niederschläge und gelbe Lösungen. Die Niederschläge sind in Aether und Alkohol unlöslich, löslich dagegen in Wasser. Durch Salzsäure werden sie gelöst und zwar mit gelber Farbe. Setzt man jedoch die Lösungen des Herbstgelbs (*Autumnixanthin*) tropfenweise zu wenig siedender Salzsäure und kocht bei fortwährendem Zusetzen möglichst stark ein, so erhält man rothe Lösungen und zwar beim *Lindenautumnixanthin* von der Farbe des Portweins. Der durch Kalilauge in kochender Lösung erhaltene Niederschlag des *Lindenautumnixanthin* löst sich im Wasser mit prachtvoll granatrother Farbe, entsteht aber nur aus der Lösung von reingelben frischgefallenen Lindenblättern in grösseren Quantitäten; Blätter, welche lange auf dem Boden gelegen haben oder durch Frost verfärbt sind, geben wenig rothen Farbstoff. Bei Hainbuchenblättern wurde diese Verminderung nicht constatirt. Die rothe Kaliumverbindung, welche aus *Lindenherbstgelb* erhalten wurde, krystallisirt aus alkoholischem Wasser nach völligem Abdunsten desselben (bei Zimmertemperatur) in schönen oft millimeterlangen, rothgelben Nadeln. Der durch dieselbe Reaction erhaltene Farbstoff des *Buchenherbstgelbs* krystallisirt ebenfalls.

Auch die prachtvoll rothe alkoholische Lösung der in Herbstfärbung glühenden Blätter der Bluteiche zeigt mit Kalilauge dieselbe Reaction. Beim Zufügen der Kalilauge wird die rothe Lösung zuerst chlorophyllgrün, bald aber gelb mit Ausscheidung des rothbraunen Niederschlags, der wie bei obigen Reactionen in Aether und Alkohol unlöslich ist, sich aber mit rothgelber Farbe in Wasser löst.

Die durch Kalilauge erhaltenen Niederschläge wurden durch Salzsäure gelöst und die gelbe Farbe trat wieder auf.

Die Kaliumreaction scheint demnach für die Farbstoffe der durch Herbstfärbung veränderten Laubblätter gleichartig zu verlaufen und bildet ein Pendant zu der von E. Schunck <sup>1)</sup> beobachteten Spaltung des Chlorophylls durch Alkalien. Leider ist es mir am hiesigem Wohnorte nicht möglich, die Natur obiger Verbindungen durch Analyse festzustellen und ich erlaube mir daher diese Untersuchung dem Interesse der Hrn. Fachgenossen zu empfehlen.

Ob der durch Herbstfärbung entstandene gelbe Farbstoff, den ich nur amorph erhielt, obwohl einige seiner Verbindungen krystallisiren, im grünen Blatte schon vorgebildet ist, konnte nicht entschieden werden, denn aus den alkoholischen Lösungen wurden nur die Com-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, Ref. 438 und diese Berichte 27, Ref. 364.

ponenten des Chlorophylls untersucht und die Auskochungen der Blätter der Linden, Eschen, Buchen und Eichen ergaben rothgelbe Lösungen, welche Gerbsäure enthielten. Ich erwähne diese bekannte Thatsache nur deshalb, weil ich in den Reactionsproducten des Herbstgelbs keine Gerbsäure nachweisen konnte.

Angeregt durch die Versuche von C. Timiriaseff<sup>1)</sup> stellte ich Versuche über die Entfärbung der, in der lebenden Zelle, der Herbstfärbung sehr leicht, andererseits sehr schwer unterliegenden Chlorophyllarten an.

Zu ersterer Art gehört das Buchen-, zu letzterer das Robinienchlorophyll. Nascirender Wasserstoff, Essigsäure und Schwefelsäure wirkten bei beiden Chlorophyllarten gleich stark, directes Sonnenlicht allein entfärbte das in der lebenden Zelle so resistente Robinienchlorophyll sehr schnell unter Absatz eines flockigen Niederschlags.

Für die gütige Ueberlassung seines Laboratoriums bei der Darstellung des Phylloxanthins und Phyllocyanins bin ich Hrn. Apotheker Paul Kobes zu aufrichtigstem Danke verpflichtet.

Crone a. d. Brahe im October 1895.

### 551. St. Niementowski und B. Orzechowski: Synthesen der Chinolinderivate aus Anthranilsäure und Aldehyden.

(II. Mittheilung über Chinolinderivate von St. Niementowski.)

[Vorgelegt d. Akad. d. Wiss. in Krakau in der Sitzung v. 4. Novbr. 1895.]

(Eingegangen am 7. November.)

In meiner ersten Mittheilung über Synthesen der Chinolinderivate<sup>2)</sup> habe ich nachgewiesen, dass gewisse Ketone und Carboketon-säuren mit Anthranilsäure unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagiren und Derivate des  $\gamma$ -Oxychinolins ergeben. Ganz analog verläuft die Einwirkung aliphatischer Säureamide auf Anthranilsäure unter Bildung der  $\delta$ -Oxychinazolinderivaten<sup>3)</sup>. Von demselben Gesichtspunkte und nach derselben Richtung sollte nun das Verhalten dieser Säure den fetten Aldehyden gegenüber geprüft werden. Insofern die Anthranilsäure gleichzeitig als Säure und Base, als Amin reagiren kann, war von vorn herein im Hinblick auf die Arbeiten von Friedländer und Göhring, Döbner und v. Miller und C. Beyer eine Complication des Reactionsverlaufes vorauszu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, Ref. 355.

<sup>2)</sup> St. Niementowski, diese Berichte 27, 1394.

<sup>3)</sup> St. Niementowski, Journ. f. prakt. Chem. 51, 564.