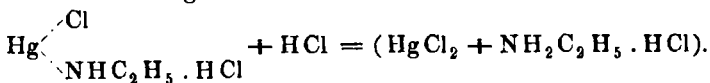


betrachten kann. Mit Kalilauge erwärmt, färbt sie sich gelb und entwickelt Aethylamin; in verdünnter Salzsäure ist sie, wie bereits erwähnt, schon beim schwachen Erwärmen äusserst leicht löslich, und diese Lösung liefert beim Eindampfen das gleiche Doppelsalz, welches ich beim Zersetzen des äthylirten weissen Präcipitats mit Wasser in Form von grossen breiten Krystallblättern, welche an der Luft zerfliessen, erhalten habe. Es besteht aus einem Mol. Sublimat und einem Mol. Aethylaminchlorhydrat. Die Bildung dieses Doppelsalzes folgt daher der Gleichung:



Delft, den 11. December 1879.

591. R. H. C. Nevile und A. Winther: Notiz über Orthotolylurethan, Orthotolylisocyanat und Diorthotolylharnstoff.

(Eingegangen am 13. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mittheilungen von Lachmann (diese Berichte XII, S. 1349) und Cosack (diese Berichte XII, S. 1449) über Orthotolylurethan und Orthoditolylharnstoff geben uns Veranlassung zur Veröffentlichung einiger Resultate, die wir bei Versuchen mit diesen Körpern schon vor längerer Zeit erhielten. Die Untersuchung wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da die Vorversuche nicht den gewünschten Erfolg gaben. Wir führen unsere Ergebnisse hier an, da sie theilweise die jener Chemiker bestätigen, theils sie vervollständigen.

Orthotolylurethan, $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, wurde durch allmäligen Zusatz einer ätherischen Lösung von Orthotoluidin zu abgekühltem, in Aether gelöstem Chlorkohlensäureäther, Abfiltriren vom salzsauren Toluidin und Verdampfen als dicke, ölige Flüssigkeit erhalten, die nach einigen Tagen erstarrte. Es ist unlöslich in Wasser, aber äusserst leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol, aus welchen es in farblosen Tafeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei $45-46^\circ$. Beim Erhitzen für sich giebt es den charakteristischen Geruch der Isocyanate zu erkennen. Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wird Orthotolylisocyanat erhalten, das zur Reindarstellung nur noch einer einmaligen Rectification bedarf. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von heftigem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, die bei $185-186^\circ$ siedet. Wie bei dem Phenyl- und Paratolylisocyanat bewirkt eine geringe Menge Triäthylphosphin auch beim Orthotolylisocyanat nach kurzer Zeit ein Starrwerden der gesammten Flüssigkeit, wohl unter Bildung von

Cyanurat; der feste Körper ist in Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich. Wasserfreier Alkohol erzeugt rückwärts das Orthotolylurethan. Wasser zersetzt leicht das Isocyanat unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Diorthotolylharnstoff. Dieser krystallisirt in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich selbst in heissem Alkohol schwer, leichter in Nitrobenzol. Er schmilzt bei 243°. Dieselben Eigenschaften zeigte Diorthotolylharnstoff, der aus Harnstoff und Orthotoluidin durch mehrtägiges Erhitzen dargestellt war.

Wellington bei Grantham, December 1879.

592. M. Kutscheroff: Zur Frage über die Oxydation der Cholsäure.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach den Untersuchungen Tappeiner's ¹⁾ soll bei der Oxydation der Cholsäure durch ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure neben verschiedenen anderen Produkten auch die Bildung der höheren Fettsäuren, wie der Stearin-, Laurin- und Myristinsäure stattfinden.

Die hinsichtlich der Erklärung der chemischen Constitution der Cholsäure, sowie der Widersprüche derselben mit den von P. Latschinoff bei der Oxydation der Cholsäure mit Kaliumpermanganat erhaltenen Resultate liessen mir eine Wiederholung der von Hrn. Tappeiner angestellten Versuche nicht ohne Interesse erscheinen.

Die zu meinen Untersuchungen nöthige Cholsäure wandte ich einerseits in der durch Zersetzung des ebenfalls amorphen Barytsalzes gewonnenen, amorphen Form, andererseits in der Form eines ausgezeichnet krystallisirten Barytsalzes an. Da die genannten Salze durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt waren, so enthielt weder das eine noch das andere eine Beimengung von fetten Säuren.

Die Oxydationsmischung wurde stets nach folgendem Verhältniss zubereitet: auf 1 Th. Cholsäure kamen 4 Th. Kaliumbichromat, 6 Th. Schwefelsäure und 16 Th. Wasser, ein Verhältniss, durch welches nach Hrn. Tappeiner eine regelmässige, aufeinanderfolgende Bildung der Oxydationsprodukte bedingt sein soll (Ann. Chem. Pharm. 194, 212).

Die von mir auf ein Mal zur Operation angewandte Menge von Cholsäure war nie grösser als 5 g und schwankte gewöhnlich zwischen 2 und 5 g, eine gewiss recht kleine Quantität, da aber nach den eigenen Worten Tappeiner's „aus einem Gramm solcher Säure erhielt ich durch Oxydation beispielsweise eine zur Anstellung einer Analyse

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194; diese Berichte XII, 1627.