

Das Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich. Es bildet eine weiche Masse von sehr feinen Nadeln, die zu rundlichen Gruppen vereinigt sind. Seine Lösung giebt beim Verdampfen leicht Ammoniak ab.

Mit der neutralen Ammoniaksalzlösung geben Metallsalze die folgenden Reaktionen:

Eisenchlorid: Rehbrauner Niederschlag, amorph, auch in heissem Wasser unlöslich, in sehr überschüssigem Eisenchlorid mit dunkelbrauner Farbe löslich.

Derselbe Niederschlag entsteht auch in der wässrigen Lösung der freien Säure.

Schwefelsaures Kupfer: Nur bei grosser Concentration der Lösungen entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Werden solche Lösungen lauwarm gemischt, so scheidet sich beim Erkalten das Kupfersalz allmählich in kleinen, harten, dunkelblau grünen Krystallen ab. Beim Kochen entsteht ein heller grünes, basisches Salz.

Essigsaures Uran. Gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag. Derselbe löst sich in heissem Wasser mit braungelber Farbe und krystallisirt beim Erkalten in hübschen, glänzenden Nadeln, die meistens Zwillinge bilden.

Quecksilberchlorid und die Salze von Zink, Cadmium, Mangan, Kobalt, Nickel und Eisenoxydul geben keine Fällung.

Der Methylläther,  $C_8H_7O_3 \cdot CH_3$ , ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Das anfänglich milchige Destillat setzt den Aether allmählig in langen, feinen Nadeln ab. Aus sehr verdünntem Weingeist krystallisirt er in zarten Blättchen, die bei  $92-93^{\circ}$  schmelzen.

#### 438. Georg Bender: Notiz über die Bildung eines *p*-Amido-styrols und der Paracumarsäure aus *p*-Nitrozimmtsäure.

(8. Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen.)<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 22. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wegen des ausserordentlichen Interesses, das eine synthetische Darstellung des Tyrosins beanspruchen würde, habe ich auf Anregung des Hrn. A. Bernthsen eine Reihe von Versuchen zur Synthese der genannten Substanz aus Paracumarsäure angestellt. Diese Versuche sind leider wie alle früheren dahin zielenden Arbeiten bis

<sup>1)</sup> Mittheilung 6 findet sich in den Compt. rend. 93; Mittheilung 7: „Ueber die Constitution der Thiocarbaminsäurederivate und über die Nomenklatur der näheren Kohlensäureabkömmlinge in den Verhandlungen des Naturhist. Vereins zu Heidelberg, N. F. III. Bd., 1. Heft.

jetzt erfolglos geblieben. Einige gelegentlich derselben gemachten Beobachtungen mögen indess hier eine Stelle finden, um die Richtung weiterer Studien anzudeuten, welche im Laboratorium des Hrn. B. in Angriff genommen werden sollen.

Es wurde zunächst versucht, die schwer zugängliche Paracumarsäure aus der leicht erreichbaren *p*-Nitrozimmtsäure durch Amidiren und Diazotiren zu gewinnen.

Die Amidirung suchten wir — da das Verfahren von Tiemann und Oppermann<sup>1)</sup> für grössere Mengen Nitrosäure zu umständlich erschien — mittelst Zinn und Salzsäure zu erreichen. Der Aethyläther der Nitrosäure [die Säure selbst anzuwenden ist unnötig, da sich der Aether bei der Reaktion verseift] wird anscheinend glatt auch in grösseren Mengen reducirt. Nach dem Entzinnen und Verdampfen auf dem Wasserbad wurde ein in Wasser sehr leicht lösliches, gelb gefärbtes, salzsaures Salz als zähe, beim Erkalten spröde werdende Masse erhalten.

Die aus der wässrigen Lösung durch Natriumacetat (oder Ammoniak) gefällte feste — erst flockige, dann körnige — Amidoverbindung löste sich in Säuren wieder mit grosser Leichtigkeit, hingegen war sie in Alkalien nur theilweise löslich. Die *p*-Amidozimmtsäure ging in Lösung; der feste grauweisse Rückstand, welcher sich weder unzer setzt destilliren noch krystallisirt erhalten liess, wurde durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholisch-ätherische Lösung in's salzsaure Salz übergeführt, das aber auch nicht krystallisirt erhalten wurde. Dagegen liess sich ein sehr schwer lösliches Platinsalz herstellen, das die Zusammensetzung:



besass und sein Krystallwasser langsam bei 115–120° verlor (bei zu lange fortgesetztem Erhitzen tritt Bräunung ein). Die Analysen gaben für

	a) wasserfreies-	b) wasserhaltiges Salz			Berechnet	
					a)	b)
Pt	30.88	26.3	25.79	26.17	30.35	25.77
H <sub>2</sub> O	—	14.06	13.61		—	14.24.

Die in Alkali unlösliche Substanz (die in beträchtlicher Menge entsteht und leicht in Alkohol, weniger in Aether löslich ist) besitzt demnach die Zusammensetzung eines



es ist also beim Reduciren der Nitrosäure die gebildete Amidosäure theilweise unter Kohlensäureabspaltung entcarboxylirt worden. Diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2056.

<sup>2)</sup> Die Zahlen würden annähernd auch für 5½ Mol. Wasser stimmen.

Reaktion ist nicht ohne Analogie und ist z. B. auch bei der Reduktion einer Dinitrobenzoesäure beobachtet worden<sup>1)</sup>, wobei *m*-Phenyldiamin entsteht.

Zur Lösung der Frage, in welcher Beziehung die erhaltene Verbindung zu dem eigentlichen *p*-Amidostyrol steht, soll des letzteren Darstellung aus *p*-Nitrostyrol versucht werden. Vorläufig neigen wir zu der Auffassung, ein dem Metastyrol analoges Polymeres des *p*-Amidostyrols vor uns zu haben.

Die Ueberführung der *p*-Amidozimmtsäure in Paracumarsäure scheint, wenn überhaupt, so nur schwierig zu bewerkstelligen. Nur einmal, als mit kleinen Mengen Amidosäure gearbeitet wurde, gelang es, eine Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Paracumarsäure zu erhalten (gefunden C 66.21 pCt., H 5.53 pCt.; berechnet C 65.85 pCt., H 4.88 pCt.)<sup>2)</sup>. Selbst bei mannigfacher Variation der Bedingungen wurden indess beim Verarbeiten grösserer Mengen kaum Spuren der Säure gewonnen; vielmehr resultirte wesentlich ein gelbbraunes, amorphes, in Alkalien leicht lösliches Pulver, das wir nicht krystallisirt erhalten haben.

Im Anschluss an diese Arbeit werden im Laboratorium zur Zeit Versuche zur Gewinnung des noch unbekannten *p*-Oxybenzylchlorids angestellt, von welchem aus man durch Benutzung der Conrad'schen Reaktion zur dem Tyrosin nahe stehenden *p*-Oxyphenylmilchsäure zu gelangen hoffen kann.

#### 439. Th. Petersen: Ueber den Tripolith.

(Eingegangen am 6. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Gebrüder von Schenk in Heidelberg bringen seit einiger Zeit ein Fabrikat unter dem Namen „Tripolith“ in Form eines hellbläulichgrauen Pulvers in den Handel, welches sich ebensowohl als Baumaterial, wie auch, den Gyps ersetzend, als Verbandmaterial in der Chirurgie, sowie zu anderen Zwecken in der Technik eignen soll. Die genannte Firma hat im Park der Patent- und Musterschutz-Ausstellung einen kleinen Tempel aus diesem Stoff hergestellt und denselben auch an der Façade des Fürstenpavillons daselbst verwendet.

<sup>1)</sup> Wurster, diese Berichte VII, 149, 214.

<sup>2)</sup> Nach Entfernung etwa gebildeter Nitrooxysäure durch Zinn und Salzsäure färbte sich die beim Abdampfen der sauren Lösung erhaltene Säure einmal deutlich blau.