43) 0,4045 Grm. Hydriod-Verbindung 0,322 Jodsilber = 48,01 pC.
 Jod. Rechnung für jodwasserstoffsäures Aethyltropin =
 42,76 pC.

44) 0,2918 Grm. Platindoppelsalz 0,0773 Platin = 26,44 pC.

Aus der mittelst Salzsäure neben dem Tropin erzeugten Säure habe ich das für Atropasäure charakteristische Kalksalz erhalten und glaube demnach die Einerleiheit beider Säuren annehmen zu dürfen, obgleich ich für diese Ansicht noch keine Zahlenbelege beibringen kann. Durch die Gegenwart der großen Menge Salzsäure in der Lösung wird die Säure, falls man weingeisthaltigen Aether zum Ausziehen anwendet, leicht ätherificirt und bleibt dann, wie ich in meiner ersten Mittheilung angab, beim Verdunsten als Oel zurück, welches erst nach Wochen erstarrt. Dieser Aether scheint kaum destillirbar und sehr schwer durch Alkalien zersetzbar zu sein. — Die Untersuchung dieser Säure soll, so weit das vorhandene Material reicht, fortgesetzt werden.

Die vorstehende Untersuchung bestätigt somit die Angaben, welche Lossen neuerdings über die Zerlegung des Atropins mit Salzsäure, und die, welche H. Ludwig über die Natur der aus Atropin erhaltenen Benzoësäure machte. Eingehendere Versuche über die Constitution des Tropins scheinen mir erst dann Erfolg zu versprechen, wenn das Verhalten analoger Basen (etwa des Oxäthylamins von Wurtz) genügend untersucht ist.

2) Ueber das Glycin;

von *K. Kraut* und *Fr. Hartmann*.

Bereits zu der Zeit, als Cahours in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Aminsäuren die Analogie dieser Ver-

bindungen mit dem Glycin, Alanin und Leucin hervorhob, hatte einer von uns versucht, die dem Aethyl-Benzalanin entsprechenden Verbindungen, also die Aether des Glycins und Alanins, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycin- und Alaninsilber darzustellen. Dabei ergab sich das überraschende und damals unerklärliche Resultat, daß namentlich vom Alaninsilber mehr als 1 Atom Jodäthyl aufgenommen wurde und daß demnach der Rückstand bei der unten anzugebenden Behandlung nicht eine dem Methylglycin entsprechende Verbindung, sondern nur wieder Glycin oder Alanin lieferte. Obgleich nun unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand durch die Arbeiten von Volhard, Schilling und Heintz sehr weit vervollständigt worden sind, zeigen unsere oft unterbrochenen und nach langen Zwischenräumen wieder aufgenommenen Versuche einiges Eigenthümliche, was wir, zugleich mit den gelegentlichen Beobachtungen, hier zusammenstellen.

1. *Darstellung von Glycin aus Hippursäure.* — Man gießt die durch Kochen mit rauchender Salzsäure erhaltene Lösung von der erstarrten Benzoësäure ab, kocht letztere noch einmal mit Salzsäure, gießt wieder ab, verdunstet die Lösungen und erhitzt den Rückstand von salzsaurem Glycin über freiem Feuer, so lange noch Salzsäure oder Benzoësäure fortgeht, wozu man ziemlich starke Hitze anwenden kann. Man löst in Wasser, versetzt mit Silberoxyd, so lange noch Chlorsilber gebildet wird, befreit das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber, filtrirt und verdunstet, wo bei Anwendung reiner Materialien sogleich reines Glycin erhalten wird.

2. *Barytwasser und Glycin.* — Erst bei sehr hoher Temperatur tritt Zersetzung ein, bei der Ammoniak, kein Methylamin gebildet wird. Die nach 7 stündigem Erhitzen auf 250° erhaltene flüchtige Base gab 0,1125 Grm. Platindoppelsalz mit 0,050 Grm. = 44,44 pC. Platin. — Ebenso wird

auch durch Jodwasserstoff der Stickstoff des Glycins in Ammoniak verwandelt. Dabei treten leicht Explosionen ein (Versuch von H. L. Buff).

3. *Bleisuperoxyd, Schwefelsäure und Glycin.* — Bekanntlich zerfällt Glycin beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in Kohlensäure, Wasser und Blausäure. Der nachstehende Versuch zeigt, daß auch diese letztere ziemlich vollständig (qualitativ wurde sie im entweichenden Gase nachgewiesen) weiter zerlegt wird. 0,534 Grm. Glycin verloren im Kohlensäureapparate mit Bleisuperoxyd und Vitriolöl 0,6365 Grm. = 119,2 pC. an Gewicht. Die Gleichung $C^2H^5N\Theta^2 + 3\Theta = 2C\Theta^2 + NH^3 + H^2O$ erfordert 117,2 pC. Verlust.

4. *Halb-salzsaures Glycin.* — Löst man das einfach-salzsaure Glycin in Weingeist und leitet Ammoniak ein, so fallen Nadeln dieser Verbindung nieder.

0,460 Grm. gaben 0,351 Chlorsilber = 18,8 pC. Chlor; die Formel $2C^2H^5N\Theta^2$, HCl verlangt 19 pC. Chlor.

5. *Glycinsilber.* — Die Darstellung der Verbindung $C^2NH^4AgO^2$ gelingt nur, wenn man die durch Kochen mit Silberoxyd gesättigte Glycinlösung erkaltet und neben Vitriolöl verdunstet; beim Abdampfen in der Wärme wird Silber reducirt, durch Füllen mit Weingeist die Verbindung mit 52,3 pC. Silber, 3 At. Silber auf 4 At. Glycin haltend, ausgeschieden.

6. *Glycinsilber gegen Jodäthyl.* — Beim Erhitzen beider Körper wurden 65 bis 75, erst nach mehrmaligem Zufügen von Jodäthyl und Austreiben des Ueberschusses 80 pC., bei langem Stehen in der Kälte und darauf folgendem Erhitzen 111 pC. (1 At. = 85,7 pC.) Jodäthyl aufgenommen. Die wässerige Lösung des Products hält meistens Jodwasserstoff; wird sie nacheinander mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff behandelt und verdunstet, so bleibt nur Glycin; wird sie eingedampft und mit trockenem Baryhydrat destillirt, so wird außer anderen Basen Aethylmethylamin erhalten.

0,174 Grm. des Platindoppelsalzes gaben 0,066 Platin oder 37,93 pC.; Methylaminplatinsalmiak hält 41,68, Aethylmethylaminplatinsalmiak 37,28 pC. Platin.

Diese Versuche ergeben also, daß beim Erhitzen von Glycinsilber mit Jodäthyl, wobei flüchtige Producte nicht auftreten, ein Glycin gebildet wird, welches an der Stelle von Wasserstoff Aethyl enthält: ferner daß diese Verbindung durch Silberoxyd zerlegbar, also nicht dem Sarkosin analog constituirt ist, und endlich, daß sie durch Jodäthyl noch weiter verändert wird. Sie selbst oder ihr jodwasserstoffsäures Salz zersetzt sich beim Destilliren mit Baryt dem Glycin analog, nach der Gleichung :

Fügt man dem Gemenge von Glycinsilber und Jodäthyl noch trockenes Silberoxyd zu, so wirkt in der Kälte das Jodäthyl zuerst allein auf das Silberoxyd, beim Erhitzen entweicht kohlen-saures Ammoniak (im Platinsalz wurden 43,91 und 44,4 pC. Platin gefunden).

7. *Alaninsilber gegen Jodäthyl.* — Beim Erhitzen mit überschüssigem Jodäthyl, zuletzt auf 140°, wurden 118 bis 119 pC. Jodäthyl aufgenommen, also wiederum weit mehr als 1 Atom (Rechnung = 79,5 pC.). In der wässerigen Lösung des Rückstandes wurde Jodwasserstoffsäure, durch Einengen und Fällen mit Weingeist auch unverändertes Alanin nachgewiesen. Der durch Entfernung der gelösten Jodwasserstoffsäure mit Silberoxyd, des Silbers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen gewonnene Körper zeigte auch hier die Eigenschaften und den Kohlegehalt des Alanins (gefunden 41,1 pC. C, berechnet 40,4 pC.).

Hier treten die berührten Verhältnisse noch deutlicher hervor; 2 At. Jodäthyl wirken auf 1 At. Alaninsilber, eine

jodwasserstoffsäure Verbindung erzeugend, aus welcher Silberoxyd wieder Alanin regenerirt.

8. *Glycinäthyläther*. — Wir haben nun nach der Weise von Schilling, dessen Arbeit mittlerweile bekannt wurde, Jodäthyl mit Glycin und absolutem Weingeist erhitzt, die jodwasserstoffsäure Verbindung $\text{C}^4\text{NH}^3\text{O}^2$, HJ neben Vitriolöl vollständig getrocknet und durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Silberoxyd zerlegt, nachdem aller möglicherweise noch anhängende Weingeist durch langes Kochen der wässerigen Lösung entfernt war. Aus der Zersetzung resultirte ein Destillat von 0,9986 spec. Gewicht, welches nach der Concentration mit Hülfe von Kupfervitriol die Weingeistreaction mit Platinmohr gab, und ein Rückstand, der nach Beseitigung des Silbers sich als Glycin erwies. Diese Zersetzung ist durchaus derjenigen der zusammengesetzten Aether analog; das Glycin, halb Säure, halb Ammoniak, vermag das Aethyl an zwei verschiedenen Stellen aufzunehmen und so entweder das Aethylglycin von Heintz

zu bilden. Letzterer, nur in Verbindung mit Säuren *) beständig, zerfällt mit Silberoxyd in Weingeist und Glycin :

9. *Jodmethyl mit Glycinmethyläther*. — Durch Erhitzen von Jodmethyl mit Glycin und absolutem Weingeist erhielt Schilling die jodwasserstoffsäure Verbindung seiner Dimethylamidoessigsäure = C^2NH^3 , 2CH^3 , O^2 , HJ. Wir haben

*) Wir haben außer der jodwasserstoffsäuren auch die salpetersäure Verbindung krystallisirt erhalten und letztere obwohl vergeblich mit salpetersaurem Silber zu verbinden gesucht.

auch diesen Körper in Bezug auf sein Verhalten gegen Silberoxyd untersucht. — Die Reaction zwischen Jodmethyl und Glycin verläuft nach der Gleichung :

das heisst, es wird nur $\frac{1}{3}$ des Glycins in die Methylverbindung übergeführt, der Rest als halbjodwasserstoffsäures Salz ausgeschieden. Da dieser letztere Körper in absolutem Weingeist unlöslich ist, so können beide Producte damit getrennt werden. Man unterwirft die weingeistige Lösung der Destillation, schüttelt den Rückstand mit Chlorsilber und verwandelt dadurch die leicht sich bräunende Jodverbindung in die beständigere Chlorverbindung, welche neben Vitriolöl in weissen luftbeständigen Nadeln anschieft :

0,2875 Grm. gaben 0,2978 Chlorsilber.

0,4397 Grm. gaben 0,532 CO^2 und 0,2847 HO.

			Gefunden
4 C	48	34,42	33,00
N	14	10,04	—
10 H	10	7,14	7,19
2 O	32	22,94	—
Cl	35,5	25,46	25,60
	139,5	100,00.	

Dieser Körper verbindet sich nicht mit Chlorplatin, er kann mit Wasser ohne Veränderung zu erleiden gekocht werden. Als dagegen 10 Grm. mit Wasser und feuchtem Silberoxyd gekocht wurden, konnte Methylalkohol im Destillat durch das niedrige spec. Gew., den unter 100° liegenden Siedepunkt und den Geschmack nachgewiesen werden. Der Rückstand erwies sich nach Entfernung des Silbers als Glycin, indem 32,59 pC. C und 6,98 H, in der bei 110° getrockneten Kupferverbindung 37,20 und 37,47 pC. Oxyd gefunden wurden; Rechnung 32 pC. C, 6,67 H; im Glycinkupfer 37,56 pC. Kupferoxyd. Das beim Einwirken von Jodmethyl auf Glycin entstehende Product ist demnach nicht

oder Hydriod-Sarcosinmethylläther, sondern es besitzen die Aether des Glycins die Fähigkeit, sich mit noch einem Atom Jod- oder Chloräthyl oder Methyl zu krystallisirbaren Verbindungen zu vereinigen, deren Formel demnach

zu schreiben ist. Die Einwirkung des Jodäthyls auf Basen erlaubt demnach nicht in allen Fällen einen Schluss auf die Anzahl von Wasserstoffatomen zu ziehen, welche noch nicht durch kohlenhaltige Radicale ersetzt sind; ist die Base dem Glycin analog constituirt, so kann durch Jodäthyl auch ein Aether gebildet werden, ohne dafs der ammoniakalische Wasserstoff von der Reaction berührt wird. Wir würden das Aethylkreatinin von Neubauer für eine solche Verbindung halten, wenn es nicht Neubauer gelungen wäre, das Platindoppelsalz herzustellen, dessen Existenz nicht für die Ansicht, Aethylkreatinin sei Kreatininäthylläther, spricht.

10. *Acetursäure*. — Glycin bräunt sich beim Erhitzen mit Chloracetyl; ebenso wirkt das Chlorür auf Glycinsilber so heftig, dafs dabei secundäre Producte auftreten. Aber kocht man in absolutem Aether vertheiltes Chloracetyl längere Zeit mit etwas überschüssigem Glycinsilber, filtrirt und wäscht den Rückstand noch mit Aether aus, so bleibt ein Gemenge von Chlorsilber, Glycinsilber und Acetursäure ungelöst, aus dem letztere Verbindung durch absoluten Weingeist ausgezogen werden kann. Durch Abdestilliren des Weingeists und Erkalten wird sie in kleinen weissen Krystallen erhalten, die sich in Wasser und Weingeist lösen, sauer reagiren und

schmecken. Sie bräunen sich bei 130°, ohne vorher Wasser zu verlieren, und werden durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

0,1398 Grm. gaben 0,2127 CO² und 0,081 HO.

			Gefunden
4 C	48	41,03	41,5
N	14	11,97	—
7 H	7	5,98	6,4
3 O	48	41,02	—
<hr/>			
C ⁴ NH ⁷ O ³	117	100,00.	

Die Acetursäure bildet nur lösliche Salze. Ihr Kalksalz scheidet sich anfangs in Krystallen, dann in Oeltropfen aus der neben Vitriolöl stehenden Lösung; das Blei- und Silber- salz krystallisiren. Die Säure wird auch, aber weniger rein, aus getrocknetem Glycinzink und Chloracetyl erhalten. Neu- tralisirt man das Product mit Kalk und versetzt mit Weingeist, so fällt acetursaurer Kalk nieder, der durch Auflösen in Wasser, partielles Füllen mit Weingeist, wodurch die färben- den Stoffe zuerst niederfallen, gereinigt, dann durch Salzsäure zerlegt werden kann.

Da nun dem Glycinsilber unzweifelhaft die Formel

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left| \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C} \end{array} \right. \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{Ag} \end{array} \left| \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right.$, der Acetursäure (und den in analoger Weise

erhaltenen Säuren) dagegen die Formel $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^2\text{O} \\ \text{H} \end{array} \left| \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C} \end{array} \right. \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \left| \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right.$ zu-

kommt, so muß die Bildung derselben in zwei Perioden er- folgen, indem die erste Einwirkung des Chloracetyls nur die

Bildung des anhydridartigen Körpers $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left| \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C} \end{array} \right. \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^2\text{O} \end{array} \left| \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right.$ zur Folge

haben kann, welcher dann der Zersetzung zwischen Ammo-

niak und zusammengesetzten Aethern analog durch Umlagerung im eigenen Molecul in Acetursäure übergeht *).

11. *Benzoyl-Hippursäureanhydrid*. -- Nach dem Vorstehenden erschien es möglich, daß diese Umlagerung auch dann stattfinden würde, wenn schon eines der im Glycin enthaltenen beiden ammoniakalischen Wasserstoffatome durch ein Säureradical ersetzt war und nun ein zweites eingeführt würde; wir hielten es für denkbar, daß die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Hippursäure die Bildung einer einbasischen

Säure von der Formel
$$\begin{array}{c} \text{C}^7\text{H}^3\Theta \\ \text{C}^7\text{H}^3\Theta \\ \text{CH}^2 \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C}\Theta \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$$
 hätte bewirken können.

Als bei 100 bis 110° getrocknetes hippursäures Silber mit Chlorbenzoyl und absolutem Aether gekocht, die Lösung vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirt und verdunstet wurde, blieb ein saurer Krystallbrei zurück. Dieser wurde mit Aether und wässerigem kohlensaurem Kali geschüttelt und gab an letzteres Benzoësäure ab, deren Kalksalz in den Formen des salylsauren Kalks anschofs. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, der Rückstand in Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt, wobei der Niederschlag zum braunen

*) Acetursäure könnte auch durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Acetamid entstehen :

Als wir beide Substanzen oder auch Monochloressigäther mit Acetamid auf 168° erhitzen, bräunte sich der Inhalt des Rohrs unter Ausscheidung von Salmiak; als noch absoluter Weingeist zugefügt und 21 Stunden auf 150 bis 180° erhitzt wurde, war ebenfalls viel Salmiak, dann auch Essigäther oder Monochloressigäther gebildet. Es ist uns nicht gelungen, aus den braunen unkrySTALLISIRbaren Producten etwas anderes als Glycolsäure, namentlich nicht Acetursäure oder Biacetamid daraus auszusondern.

Harz zusammenfloß. Dieses wurde mit Wasser gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet. Erst nach wochenlangem Stehen wird es zerreiblich.

0,264 Grm. gaben 0,649 CO² und 0,123 HO.

16 C	192	67,84	67,05
N	14	4,95	—
13 H	13	4,60	5,18
4 O	64	22,61	—
<hr/>		<hr/>	
283		100,00.

Einfache Gewinnung des Thalliums;

von R. Bunsen.

Auf dem großen Zinkvitriolwerke zur Juliusbütte bei Goslar am Unterharz versiedet man eine aus Rammelsberger Kiesen gewonnene Lauge, die so reich an Thallium ist, daß man dieses Metall mit Leichtigkeit pfundweise daraus darstellen kann. Die Lauge, deren specifisches Gewicht 1,441 bei 24° C. beträgt und von der Tausende von Centnern zu Gebote stehen, besitzt nach einer von Herrn Dr. Neuhoff in meinem Laboratorium ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung in 100 Gewichtstheilen :

Schwefelsaures Zinkoxyd	21,740
Schwefelsaures Manganoxydul . . .	8,230
Schwefelsaure Magnesia	0,717
Schwefelsaures Kali	0,581
Schwefelsaures Cadmiumoxyd . . .	0,536
Schwefelsaures Natron	0,443
<hr/>	
zu übertragen	32,247