

einiger seiner wichtigsten Derivate untersucht. Wir werden diese Untersuchungen, sobald sie abgeschlossen sind, in einer das Ganze umfassenden Abhandlung mittheilen. Hier will ich nur erwähnen, dass das normale Cyanbutyl sich von dem bisher bekannten Valeronitril wesentlich unterscheidet. Der Siedepunkt des ersteren liegt bei 140° , während der des letzteren bei 125° angegeben wird. Aus dem normalen Cyanbutyl haben wir normale Valeriansäure, die sich durch einen um 10° höheren Siedepunkt von der gewöhnlichen Valeriansäure unterscheidet, in vollkommen reinem Zustand darstellen können. Wir sind eben mit dem Studium der Salze der neuen Säure, die wir mit den gleichzeitig dargestellten entsprechenden Salzen der Valeriansäure vergleichen, beschäftigt. Aus der neuen Valeriansäure wollen wir dann den bisher unbekannt normalen Amylalkohol in derselben Weise darstellen, wie wir den normalen Butylalkohol aus Buttersäure erhalten haben. Es wird sich hier wahrscheinlich um ziemlich feine Isomerien handeln und es erscheint daher geboten, nur langsam und nach genauem Studium der Zwischenproducte auf dieser Bahn vorzuschreiten. Indessen halte ich es für eine wichtige Errungenschaft wenn wir endlich dahin gelangen, wenigstens 5 Glieder in einer Anzahl wahrhaft homologer Reihen von bekannter Constitution (die Reihen der normalen Alkohole und der ihnen entsprechenden Aether, Aldehyde, Säuren etc.) zu kennen und zu vergleichen, während man bisher Alkohole, Aether, Säuren, die zwar die Diff. CH^2 zeigten, aber nicht derselben Reihe angehörten, und die verschiedene Constitution besaßen, mit einander zu vergleichen pflegte.

63. R. Gerstl, aus London, 26. Februar.

In der Royal Society am 24. d. gaben Frankland und Duppa eine Entgegnung zu der von Wanklyn veröffentlichten Behauptung, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther thatsächlich kein Wasserstoff entbunden werde, und theoretisch keiner entbunden werden könne. Wenn Essigäther mit Natrium in Berührung gebracht wird, so erhitzt sich die Flüssigkeit und bedeutende Volumina von Gas werden frei gemacht. Nach Beendigung der Reaction geht die Lösung in eine gelbe wachsähnliche Masse über. Das Gas wurde bei näherer Untersuchung als Wasserstoff erkannt. Die Menge des Natriums, das in der Reaction verschwand, war weniger als 1 Atom zu 1 Molekül Essigäther. Eine genaue quantitative Bestimmung des Wasserstoffs konnte nicht ausgeführt werden, weil das durch Schmelzen in Kügelchen sich theilende Natrium in dem harzigen Rückstande sich unnachweisbar verlor. Immerhin glauben Frankland und Duppa annehmen zu müssen, dass im Ganzen nicht so viel Wasserstoff ent-

wickelt wird, als die Theorie erfordert, und die Experimentatoren sind gegenwärtig damit beschäftigt, den fehlenden Wasserstoff ausfindig zu machen. Es möge noch erwähnt werden, dass die Experimente mit mehreren Pfunden Essigäthers vorgenommen wurden.

Woher rührt nun die Verschiedenheit in den Angaben von Wanklyn und denen von Frankland und Duppa? Die Letzteren erklären die Differenz aus der von Wanklyn in seinen Versuchen befolgten Operationsweise. Frankland und Duppa arbeiteten unter gewöhnlichem atmosphärischen Drucke, Wanklyn erhitzte seine Mischung von Essigäther und Natrium in einer zugeschmolzenen Röhre. Nun haben — fahren Fr. und D. in ihrer Erklärung fort — jüngst angestellte Versuche von Cailletet gezeigt, dass die Entbindung von Wasserstoff in Salzsäure durch Zink abnehme unter wachsendem Drucke und endlich ganz aufhöre, und diese Beobachtung wäre genügend für den Nachweiss, dass in den oben erwähnten Experimenten der Druck, unter welchem dieselben stattfänden, einen wichtigen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübe.

Stenhouse hat durch neuere Untersuchungen gefunden, dass der Usninsäure nicht die Formel $C_{19}H_{16}O_7$ zukomme, wie er und andere Chemiker früher behauptet haben, sondern dass es richtiger ist, $C_{18}H_{18}O_7$ zu schreiben, wie Hesse es gethan. Er gewinnt die Säure aus der Flechte *Usnea barbata* durch Kochen derselben mit kohlensaurem Natron, wobei usninsaures Natron sich bildet, — Niederschlagen der Säure aus dieser Verbindung durch Salzsäure, und schliessliches Reinigen derselben. Die Salze der Usninsäure sind von geringer Beständigkeit, sie werden selbst durch Kohlensäure zerlegt. Aus einer andern Flechte, der *Evernia prunastri*, kann die Everninsäure ausgezogen werden auf die oben beschriebene Weise. Die so erhaltene Säure hat aber etwas Usninsäure beigemengt, und sie muss, um davon befreit zu werden, in Alkohol gelöst werden, der die unlösliche Usninsäure zurücklässt. Wird Everninsäure mit Kalilauge gekocht, so erzeugt sich keine Orsellinsäure, wie dies früher behauptet worden. Die Everninsäure bildet im reinen Zustande feine, krystallinische Nadeln, die bei 164° schmelzen. Behandelt man die trockene, gepulverte Säure in der Kälte mit einem Ueberschuss von Brom, so entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure eine feste Bromverbindung. Dieser Körper wurde nach Waschen mit Schwefelkohlenstoff in heissem Alkohol gelöst, aus dem derselbe in farblosen Prismen herauskrystallisirte. Die Krystalle sind nur löslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Benzol, allein leicht löslich in Aether. Die Analyse ergab die Formel $C_{17}H_{12}Br_4O_7$. Die Flechte *Cladonia rangiferina* enthält eine in den meisten Reactionen der Usninsäure gleichende Säure, die aber einen sehr verschiedenen

Schmelzpunkt hat; Hesse nannte dieselbe β -Usninsäure, allein Stenhouse bezeichnet sie — seitdem er noch weitere Verschiedenheiten zwischen den zwei Säuren beobachtet hat — als Cladonsäure.

In der Chemischen Gesellschaft gab am 3. d. Dr. Gladstone einen Vortrag über Refractions-Aequivalente. Eine kurzgefasste Mittheilung über diesen Gegenstand würde der zum Verständniss nöthigen Klarheit entbehren, und für einen weitläufigeren Bericht dürfte diesmal wohl kein Raum mehr sich finden, somit ist es am besten, wenn ich diesen Vortrag für die nächste Sendung lasse. Doch kann ich nicht umhin, Ihre Aufmerksamkeit auf folgendes zu lenken: Durch Beobachtungen des Brechungsvermögens verschiedener Körper, und vermittelt der aus diesen Beobachtungen abgeleiteten Gesetze, ist Gladstone zu der Ansicht gelangt, dass die aromatischen Verbindungen nicht jene Constitution besitzen, welche denselben aus chemischen Gründen zugeschrieben wird.

In derselben Sitzung machte Dr. Thudichum Mittheilung über die von ihm im menschlichen Harn aufgefundene Kryptophansäure. Der Harn wird mit überschüssiger Kalkmilch behandelt, auf dem Wasserbade concentrirt, filtrirt, das Filtrat angesäuert und eingedampft bis zur Syrupconsistenz. Der Syrup wird wieder filtrirt und das Filtrat mit starkem Alkohol behandelt; es scheidet sich kryptophansaures Kalk als dunkle flockige Masse ab. Das Kalksalz wird in Wasser gelöst und mit einer Lösung von neutralem essigsäuren Blei versetzt; die gemischten Flüssigkeiten werden filtrirt und das Filtrat mit starkem Alkohol — 4 Theile Alkohol sind auf ein Theil der Mutterlösung zu nehmen — geschüttelt, worauf kryptophansaures Bleioxyd in weissen Flocken sich absetzt. Die Säure kann nun durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt werden. Es giebt noch ein oder zwei andere Bereitungsarten. Im gereinigten Zustande erscheint die Säure amorph, durchscheinend, gummiartig. Aus wässriger Lösung wird sie durch salpetersaures Quecksilberoxyd niedergeschlagen. Diese Reaction veranlasst den Verfasser, die Liebig'sche Harnstoffbestimmung als werthlos zu bezeichnen. Kryptophansäure bildet Salze mit Baryt, Kalk, Magnesia, Silber, Blei, Kupfer, welche alle analysirt wurden. Die Analysen leiten zur Formel $C_5H_9NO_5$ und die Säure ist als eine zweibasische oder als eine vierbasische anzusehen; im letzteren Falle muss ihre Formel $C_{10}H_{18}N_2O_{10}$ geschrieben werden.

So eben erhalte ich eine Mittheilung von Dr. Wanklyn, in welcher er wiederholt erklärt, dass Natrium in seiner Einwirkung auf Essigäther keinen Wasserstoff verdränge, vorausgesetzt, man habe alkoholfreien Essigäther zum Versuche genommen, und man trage Sorge, dass während der Operation kein Alkohol sich bilde. Angenommen nun, Frankland und Duppa hätten sich der Reinheit ihres

Essigäthers versichert, so hätten die Herren immerhin ihr Bestes gethan, um Alkohol in dem Essigäther zu erzeugen, und zwar dadurch, dass sie den Aether längere Zeit — mehrere Tage — mit Natrium gekocht, wobei unvermeidlich Natriumäthyl und subsequent Alkohol sich bildet. Was den Hinweis auf sein Reagiren in zugeschmolzenen Röhren betrifft, so erinnert Wanklyn daran, dass eines seiner Experimente im offenen Gefässe ausgeführt ward, und dass in jenem Falle, wo er in geschlossener Röhre operirte, die dem Versuche unterzogene Flüssigkeit Amyl-Acetyl-Aether war, der erst bei 140° siedet, während die Röhre bloss auf 100° erwärmt ward, folglich konnte kein erwähnenswerther Druck stattgehabt haben.

64. C. Friedel aus Paris den 3. März.

Die Sitzung der Academie vom 14. Februar bot nichts, was für die Chemie von Interesse wäre.

In der chemischen Gesellschaft, am 18. Februar, wurden folgende Mittheilungen veröffentlicht.

Hr. Ritter macht eine vorläufige Mittheilung über einen neuen Gallenfarbstoff in der Galle der Mammiferen:

Das Pigment ist blau und von dem von Hrn. Jaffé entdeckten verschieden. Die filtrirte Galle wurde mit Chloroform behandelt, die gelbe Lösung in Chloroform decantirt und dann bis zur Entfärbung mit einer verdünnten Sodalösung behandelt. Nach der Neutralisation mit Salzsäure erhält man zwei Schichten; die eine ist blau, die andere sauer und enthält einen gelben Stoff suspendirt. Der blaue Farbstoff findet sich nicht immer in der Galle vor.

Hr. Maumené kommt noch einmal auf die einzelnen That-sachen, bezüglich des Invertzuckers zurück, die er der Academie schon dargelegt hat. Ihm zufolge wird der durch eine äusserst geringe Menge Säure invertirte Zucker durch die Einwirkung von Kalk in drei Theile zerspalten, der eine davon ist unlöslich, die beiden anderen löslich. Von den letzteren beiden ist der eine Theil durch Kohlensäure zerlegbar, der andere nicht.

Zuckerauszüge von allen drei Theilen haben kein Rotationsvermögen.

Hr. Berthelot erinnert an die Versuche von Herrn Buignet, der das Zutreffen der Behauptungen von Hrn. Dubrunfaut bestätigt hat, welche mit denen des Hrn. Maumené im vollkommenen Widerspruch stehen. Er ist der Ansicht, dass Hr. Maumené im Laufe seiner Manipulationen die Zuckerarten zerstört hat, und dass sich dabei u. a. ein lösliches und durch Kohlensäure unzersetzliches Kalk-Glykosat hätte bilden können.