

Soda neutralisirt, und durch Bariumacetat und Weingeist die Bernsteinsäure gefällt. Aus dem durch Kochen von Weingeist befreiten Filtrat wurde das Asparagin mittelst Kupferacetat als Kupferverbindung abgeschieden. Nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und des Baryts durch Schwefelsäure wurde mittelst Aether die Asparaginsäure ausgezogen.

247. A. Henninger, aus Paris, 16. Juni 1875.

Akademie, Sitzung vom 24. Mai.

Hr. A. Etard berichtet über einige Reactionen der Chromoxydsalze. Versetzt man ein grünes Salz mit einer geringen Menge Kaliumnitrit, so nimmt die Lösung eine carminviolette Färbung an; nach einiger Zeit geht diese Farbe in violettblau über. Kaliumsulfocyanat erzeugt, obwohl langsamer, ähnliche Erscheinungen. Endlich löst sich das aus grünen Chromsalzen durch Ammoniak niedergeschlagene Chromoxyd in etwas concentrirter Essigsäure mit carminvioletter Farbe auf, welche mit der Zeit sich nicht ändert.

Umgekehrt werden violette Chromsalze in der Kälte in einigen Secunden in die grüne Modification umgewandelt, wenn man sie mit Arsensäure oder einem arsensauren Salze versetzt; Kaliumnitrit vermag diese Lösungen nicht wieder violett zu machen. Silbernitrat fällt die Arsensäure nicht aus der Lösung.

Die durch Kaliumnitrit carminviolett gewordene Lösung eines grünen Chromsalzes giebt mit Kalilauge einen grauen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Dagegen liefert die arsensäurehaltige, grüne Lösung mit Kali einen in Essigsäure unlöslichen, in Ammoniak mit violettblauer Farbe löslichen Niederschlag.

Hr. J. Riban hat eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Camphene ausgeführt.

I. Linksdrehendes Camphen. Von Berthelot durch Erhitzen des Chlorhydrats des Terebenthens mit stearinsauerm Alkali bereitet. Hr. Riban ersetzt die Seife durch alkoholische Kalilauge.

Dieses Camphen schmilzt bei 45—47° und siedet bei 156—157°; dicht zwischen 48 und 100°:

$$D_t = 0.8881 - 0.000839 t.$$

Das Rotationsvermögen ändert sich mit der Concentration der alkoholischen Lösung:

$$[\alpha]_d = - [53^{\circ}.80 - 0.03081 e],$$

worin e die in 100 Th. Lösung enthaltene Alkoholmenge bezeichnet.

Das Camphen bildet ein Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}$, HCl, welches bei gewöhnlicher Temperatur sich schon theilweise dissociirt; um es vollkommen rein zu erhalten, muss man es in eine Atmosphäre von trockene-

nem Salzsäuregas sublimiren. Wasser spaltet es langsam in HCl und Camphen; bei 100° und bei Anwendung von 50 Th. Wasser auf 1 Th. Chlorhydrat ist die Zersetzung nach ungefähr 90 Stunden vollendet; das regenerirte Camphen hat aber durch den Einfluss der freigewordenen Salzsäure sein Rotationsvermögen zum grössten Theile eingebüsst.

Das Monochlorhydrat besitzt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +30^{\circ}.24$, und schmilzt im Salzsäuregas bei 147°.

II. Inactives Camphen- α . Um einen wirklich inactiven Kohlenwasserstoff zu erhalten, muss man das Terebenthenchlorhydrat 80 Stunden lang mit trockenem und gepulverten Kalium- oder Natriumacetat auf 170° erhitzen, und sodann den Kohlenwasserstoff von der gebildeten Essigsäure mit Hilfe von Kalilauge trennen und durch Destillation und Krystallisation reinigen. Das inactive Camphen schmilzt bei 47° und siedet bei 157°; sein bei 145° schmelzendes Monochlorhydrat besitzt dieselben Eigenschaften wie das vorstehend Beschriebene.

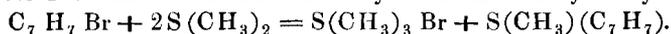
III. Inactives Camphen- β . Von Hrn. Riban durch Zerlegen des Terebenmonochlorhydrats durch kaltes Wasser oder besser durch stearinsaures Natrium bei 180° erhalten. Schmilzt bei 45° und siedet bei 157°; sein Monochlorhydrat schmilzt im Salzsäuregase bei 147°. Dieses Camphen ist wahrscheinlich nur isomer mit dem Camphen- α ; es scheint weniger beständig als dieses zu sein und sich leichter in flüssiges Tereben zu verwandeln.

IV. Borneo-camphen. Durch Zerlegung des salzsauren Aethers des Borneols durch alkoholisches Kali erhalten (d. Ber. VII, S. 1797); es besitzt dieselben Eigenschaften wie die vorstehenden.

Akademie, Sitzung vom 31. Mai.

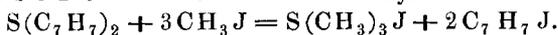
In Anschluss an seine früheren Untersuchungen über Sulfine theilt Hr. A. Cahours neue Versuche über die Einwirkung einiger Jodide und Bromide auf Sulfide mit.

Brombenzyl und Schwefelmethyl. Die Reaction vollzieht sich bei 100° und liefert Bromtrimethylsulfid und Benzylmethylsulfid



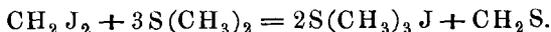
Fügt man der Mischung Methylalkohol zu, so erhält man an der Stelle des Benzylmethylsulfids Benzylmethoxyd, welches eine aromatische riechende, bei 168—170° siedende Flüssigkeit darstellt.

Jodmethyl und Schwefelbenzyl. Als Produkte dieser Reaction, welche bei 100° rasch von Statten geht, erhält man Jodtrimethylsulfid und bei 218—220° siedendes Jodbenzyl:



Jodmethylen und Schwefelmethyl. Die beiden Substanzen wirken schon in der Kälte auf einander ein und bei 100° ist die Reaction bald beendet. Man erhält Jodtrimethylsulfid und eine gegen 200°

siedende Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu Krystallen von Schwefelmethylen erstarrt.



Bromäthylen und Schwefelmethyl. Die Reaction verläuft, wie Dehn (d. Ber. II, S. 478) früher angegeben hat, d. h. neben Schwefeläthylen entsteht hauptsächlich Bromtrimethylsulfid; die Verbindung, welche ein schwer lösliches Chloroplatinat bildet und nach Dehn Chloräthylendimethylsulfid darstellt, hat Hr. Cahours nur in geringer, zur Analyse unzureichender Menge erhalten.

Hr. Lorin kommt auf sein schon vor Jahren von ihm veröffentlichtes Verfahren der Ameisensäurebereitung zurück und beschreibt einige Modificationen.

Hr. J. Riban veröffentlicht weitere Untersuchungen über die Isomerie der Chlorhydrate $\text{C}_{10} \text{H}_{16}$, HCl und studirt heute die Zersetzbarkeit derselben durch Wasser bei 100° . Er erhitzt 1 Grm. Substanz mit 25 Grm. Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° und bestimmt von Zeit zu Zeit die freigewordene Salzsäure. Terebenthemonochlorhydrat wird durch Wasser nur sehr langsam in seine Bestandtheile gespalten; der salzsaure Aether des Borneols erleidet eine viel bedeutendere Zersetzung, die im Anfange besonders rasch ist (nach 2 Stunden sind schon 50 pCt. zerlegt). Die Chlorhydrate des Terebens und des activen und inactiven Camphens zersetzen sich noch rascher und verhalten sich alle drei ziemlich gleich; nach 12 Stunden ist die Spaltung derselben fast vollständig.

Hr. A. Gantier legt eine Notiz über die Bildung des Fibrins im Blute vor; ich habe diesen Versuch schon erwähnt.

Die HHrn. V. de Luynes und A. Girard haben das Rotationsvermögen der Saccharose von neuem mit grosser Genauigkeit bestimmt und im Mittel für die gelbe Natriumlinie die Zahl

$$[\alpha]_d = 67^\circ 18'$$

gefunden. Hieraus berechnet sich für die Menge Zucker, welche man bei der optischen Probe zu 100 CC. auflösen muss, der Werth 16.19 Gr. also etwas geringer als der gewöhnlich angenommene 16.35 Gr.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. Juni.

Hr. P. Schützenberger zeigt, indem er seine interessanten Untersuchungen über die Albuminkörper fortsetzt, dass der Mindergehalt an Wasserstoff, den das Leucin und seine Homologen bei der Analyse ergeben, durch die Gegenwart wasserstoffärmerer Verbindungen unter den Produkten der Zersetzung der Albuminkörper durch Barythydrat bedingt wird. Diese Stoffe, welche durch Krystallisation von dem Leucin und Homologen nicht zu trennen sind, kann man auf folgende Weise isoliren. Zu der Lösung des Leuceïns und Glucoproteïns (Körper, welche Hr. Schützenberger in seiner ausführlichen, in dem Bulletin

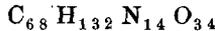
de la Société chimique erschienenen Abhandlung beschrieben hat) in absolutem Alkohol fügt man Schwefelsäure (nicht im Ueberschuss anzuwenden), giesst von dem ausfallenden Leucinsulfat ab und verjagt den Alkohol durch Destillation. Man erhält so bittere, in Wasser leicht lösliche Stoffe, deren Zusammensetzung der Formel $C_4 H_7 NO_2$ oder $C_5 H_9 NO_2$ entspricht, d. h. dieselben stellen Verbindungen dar, die sich von den Körpern der Glycocollreihe durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheiden.

Das Leucein und Glucoprotein wären hiernach als Verbindungen dieser Stoffe mit dem Leucin oder seinen Homologen anzusehen; beispielsweise kann die Formel des Glucoproteins $-\beta 2(C_4 H_8 NO_2)$ in Butalamin $C_4 H_9 NO_2$ und $C_4 H_7 NO_2$ zerlegt werden.

Diese ungesättigten Amidoverbindungen absorbiren in der Kälte Brom mit grosser Energie.

Alle dem Albumin nahe stehenden Proteinkörper absorbiren in der Kälte direct Brom und zwar in ungefähr gleicher Menge. Gelatin nimmt dagegen weit weniger auf, ungefähr nur $\frac{1}{8}$.

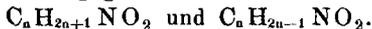
Zersetzt man Albumin durch Barythydrat, fällt nachher allen gelösten Baryt theilweise durch Kohlensäure, theilweise durch Schwefelsäure, dampft im luftverdünnten Raume ein und trocknet zuletzt bei 100° , so erhält man einen Rückstand, dessen Zusammensetzung durch die bildliche Formel



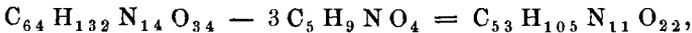
wiedergegeben werden kann. Vergleicht man diese Formel mit der Lieberkühn'schen Albuminformel $C_{72} H_{112} N_{18} O_{22} S$, so zeigt sich, dass 16 Mol. Wasser fixirt werden unter gleichzeitiger Elimination von 1 At. Schwefel, 1 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Harnstoff, Resultate, welche mit den directen ermittelten übereinstimmen. Die obige bildliche Formel kann folgendermassen zerlegt werden:

1. In 3 Mol. Säuren mit 4 At. Sauerstoff auf 1 At. Stickstoff (Glutaminsäure, Asparaginsäure), welche Menge der Dosis durch Kohlensäure nicht fällbaren Baryt entspricht.

2. In eine Mischung gleicher Moleküle der Amidosäuren



Man hat in der That



eine Formel, in der C und H im Verhältnisse von 1 : 2 stehen. Bei vorstehender Rechnung hat man auf das bei der Spaltung des Albumins entstehende Tyrosin keine Rücksicht genommen, da dasselbe nur in sehr geringer Menge im Reactionsprodukte vorkommt.

Die langwierigen und höchst mühevollen Untersuchungen des Hrn. Schützenberger verbreiten ein grosses Licht über die Constitution des Albumins und nach Bestimmung des Antheils, welcher den einzelnen Spaltungsprodukten in dem Albuminmoleküle zukommt,

wird Hr. Schützenberger der Lösung dieser Frage sehr nahe gerückt sein.

Hr. Lecoq de Boisbaudran bemerkt, dass die von ihm beobachteten Thatsachen über die verschiedene Löslichkeit der verschiedenen Flächengattungen eines Krystalls nicht ganz mit den Folgerungen der Pfaundler'schen Theorie übereinstimmen. Nach letzterer findet zwischen einem Krystalle und seiner Mutterlauge ein beständiger Austausch von Molekülen statt; sobald der Krystall nicht mehr wächst, empfängt er ebenso viel Moleküle als er abgibt; treten jedoch in der Temperatur oder der Concentration Veränderungen ein, so müssen dieselben nothwendigerweise von Veränderungen in der Masse des Krystalls begleitet sein. Diese Folgerung war bis jetzt noch allgemein angenommen worden. Nun geht aber aus den Versuchen des Herrn Lecoq de Boisbaudran hervor, dass eine solche Continuirlichkeit nicht existirt, dass ein Krystall in einer nicht gesättigten Flüssigkeit oder in einer übersättigten Lösung seine Masse beibehalten kann, so lange die Verdünnung oder die Uebersättigung eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Der Krystall setzt daher den Veränderungen, die an ihm vorgehen sollen, einen gewissen Widerstand, eine gewisse Trägheit entgegen, und Hr. Lecoq de Boisbaudran glaubt, dass dieses Resultat des Versuches mit der Pfaundler'schen Hypothese unvereinbar ist.

Hr. E. Caventou bemerkt zu einer vor einem Jahre erschienenen Abhandlung des Hrn. Helbing (Ann. Chem. Pharm. Bd. CLXXII, S. 281), dass das von diesem Chemiker erhaltene Crotonylentetrabromid wahrscheinlich nicht ganz rein gewesen ist, da der Schmelzpunkt zu niedrig gefunden wurde und andererseits Hr. Helbing angebt, dass dasselbe sich schon beim einfachen Stehenlassen an der Luft unter Bromwasserstoffabgabe zersetze. Crotonylentetrabromid ist dagegen in reinem Zustande selbst bei 100° unveränderlich. Es ist wohl nicht anzunehmen, dass Hr. Helbing aus dem Vorlaufe des Benzols ein mit dem Crotonylen Caventou's isomeres Produkt erhalten hat, da der Körper von Hrn. Caventou aus ähnlicher Quelle abstammt, nämlich aus der bei der Fabrikation des comprimierten Gases verdichteten Flüssigkeit.

Nach Versuchen des Hrn. Cazeneuve enthält das Mahagoniholz eine Substanz, die mit dem Catechin des Catechu vollkommen identisch ist. Man kann dasselbe aus dem Mahagoniholze nach den bekannten Verfahren gewinnen. Bei der Analyse ergab es folgende Zahlen: C = 59.43 pCt., H = 5.00 pCt., die der Formel $C_{20}H_{20}O_9$ entsprechen; beim Trocknen verliert es 4.4 pCt. H_2O , d. h. ein Molekül Wasser.

Akademie, Sitzung vom 7. Juni.

Hr. Riban hat vor Kurzem, von dem Campher ausgehend, ein Camphen bereitet (d. Ber. VII, S. 1797). Heute hat er die Reaction umgekehrt und, nach dem Vorgange Berthelot's, durch directe Oxydation des linksdrehenden Camphens durch ein Gemenge von Kaliumdichromat und einer unzureichenden Menge Schwefelsäure Campher in beträchtlicher Menge dargestellt. Letzterer besass das Rotationsvermögen $[\alpha]_d = -13^{o}.7$ und seine chemische Identität mit dem Campher wurde durch die Analyse und durch seine Ueberführung in Camphersäure festgestellt. Diese Versuche des Hrn. Riban bestätigen daher vollständig die früheren Untersuchungen Berthelot's über die Bildung des Camphers durch directe Oxydation des Camphens.

Hr. J. Ponomareff hat das Studium der Einwirkung des Ammoniaks auf Persulfocyan fortgesetzt, eine Reaction, welche ihm früher sulfocyan-saures Melamin geliefert hatte. Als intermediäre Produkte hat dieser Chemiker jetzt Thiammelin $C_3 N_5 H_5 S$ und Thiomelanurensäure $C_3 N_4 H_4 S_2$ beim Erhitzen von Persulfocyan mit Ammoniak auf 100^o erhalten.

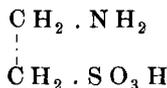
Thiammelin bildet ein weisses, krystallinisches, in 145 Th. siedenden Wassers lösliches Pulver; es kann als Ammelin betrachtet werden, in dem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, daher der Name. Es löst sich in Säuren, ohne bestimmte Salze zu bilden; mit Metallen liefert es Verbindungen, wie z. B. $C_3 N_5 H_4 AgS$ und $C_3 N_5 H_3 Ag_2 S$. Schmelzendes Kali spaltet es in Kaliumcyanat und Kaliumsulfocyanat; beim Kochen mit Kalilauge giebt es Schwefelwasserstoff und Ammelin. Kochende Salzsäure zerlegt es in Schwefelwasserstoff, Salmiak und Cyansäure. Salpetersäure reagirt schon in der Kälte auf Thiammelin unter Bildung von Ammelinnitrat. Erhitzt man es mit Ammoniak auf 200^o , so erhält man Schwefelammonium und Ammelin.

Hr. Ph. Barbier hat durch Hydrogenation des Diphenylacetons $\begin{matrix} C_6 H_4 \\ | \\ C_6 H_4 \end{matrix} > CO$ den secundären Alkohol $\begin{matrix} C_6 H_4 \\ | \\ C_6 H_4 \end{matrix} > CH.OH$, den er Fluorenalkohol nennt, dargestellt. Derselbe krystallisirt in sechseckigen Blättchen, welche bei 153^o schmelzen und unter dem Einflusse oxydirender Mittel Diphenylacetone regeneriren. Bei längerem Erhitzen des Alkohols über seinen Schmelzpunkt verliert er Wasser und geht in den Fluorenäther $C_{12} H_8 . CH - O - CH . C_{12} H_8$ über; dieselbe Verbindung, welche von harzartiger Natur ist und gegen 290^o schmilzt, entsteht beim Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid auf $150-160^o$.

Erhitzt man den Fluorenalkohol mit Essigsäureanhydrid auf 100^o ,

so bildet sich der Essigäther $C_{12}H_8 \cdot CH \cdot O C_2H_3O$, der in rhombischen, bei 75° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Hr. R. Engel berichtet über Taurin; dasselbe kann seiner Constitution nach dem Glycocoll an die Seite gesetzt werden, indem es nicht das Amid, sondern das Amin der Isäthionsäure



darstellt. Ein solcher Körper muss einige Neigung besitzen, Salze zu bilden. Behandelt man Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Taurin, so verschwindet dasselbe und wird durch ein weisses, in verdünnter Essigsäure schwer lösliches Pulver ersetzt, dessen Zusammensetzung der Formel $(CH_2 \cdot NH_2 \cdots CH_2 \cdot SO_3)_2Hg + HgO$ entspricht. In überschüssigem Taurin löst sich Quecksilberoxyd auf, es scheint sich daher ein lösliches Salz zu bilden.

Was das Taurin ferner dem Glycocoll nähert, ist die Thatsache, dass es sich mit Cyanamid zu verbinden scheint; es entsteht dabei ein in Alkohol unlöslicher Körper, auf den Hr. Engel bald zurückkommen wird.

Hr. E. Demarçay hat das Dibromid der Angelikasäure studirt. Unterwirft man dasselbe einfach der Destillation, so entwickelt sich viel Gas und es destillirt eine Flüssigkeit, welche häufig erstarrt. Durch Lösen derselben in Kalilauge, Erhitzen zum Sieden und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ein Oel, das bald erstarrt. In reinem Zustande bildet die neue Säure glänzende Naden, die bei $61-62^\circ$ schmolzen und gegen $194-196^\circ$ siedeten; ihr Aethyläther siedet bei $153-155^\circ$. Die Säure enthält $C_5H_8O_2$, ist daher mit der Angelicasäure isomer und scheint mit der Methylcrotonsäure von Frankland identisch zu sein. Sie verbindet sich direct mit 2 Atomen Brom und regenerirt merkwürdigerweise Angelicasäuredibromid, dessen Identität mit dem Bromid der Angelikasäure durch den Schmelzpunkt und durch sein Verhalten gegen alkoholisches Kali und bei der Destillation constatirt wurde. — Schmelzendes Kali spaltet die neue Säure in Essigsäure und Propionsäure.

Hr. Demarçay sucht am Ende seiner Notiz eine theoretische Erklärung der von ihm beobachteten eigenthümlichen Thatsachen zu geben.

248. R. Gerstl, aus London, den 19. Juni.

In der vorgestrigen Sitzung der Chemischen Gesellschaft — der letzten der Saison 1874/75 — hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Zersetzung von Wasser durch die vereinte Wirkung von Aluminium und der Jod-, Brom- oder Chlorverbindung desselben Me-