

sternförmige Nadeln sichtbar. Bei der Oxydation liefert die Säure einen Aldehyd, eine Capronsäure und Kohlensäure. Der Autor schliesst diese Reihe von Versuchen mit der Oxydation der Alpha-Hydroxycaprylsäure (aus Oenanthol und durch Bromiren der Caprylsäure dargestellt), welche Oenanthol, eine Heptylsäure und Kohlensäure liefert. Ich will endlich noch erwähnen, dass Herr Ley aus der optisch activen Valeriansäure eine Oxysäure hergestellt hat, welche von der Isopropyloxyessigsäure verschieden ist und mit der Methyl- β -oxybuttersäure von Rohrbeck identisch zu sein scheint. Die Oxdationsprodukte dieser Säure sind nicht näher studirt worden. —

Bei dieser Gelegenheit beile ich mich einen Fehler, welcher sich aus Versehen in die vorige Correspondenz eingeschlichen hat, zu verbessern. Es heisst nämlich da, dass bei der Oxydation des Cholesterins 3 einbasische Säuren entstehen, während in der Wirklichkeit nur die Cholestensäure und Oxycholestensäure einbasisch sind, die Dioxycholestensäure aber zweibasisch ist.

62. A. Henninger, aus Paris, 31. Januar 1877.

Akademie, Sitzung vom 3. Januar.

In Folge der Arbeit der HHrn. Müntz und Aubin erinnert Hr. G. Bouchardat an seine früheren Versuche über das Rotationsvermögen des Mannits und über die Identität der Mannite aus Glucose und Invertzucker mit dem gewöhnlichen Mannit; in meiner letzten Correspondenz habe ich schon auf diese Versuche hingewiesen. Als weiteren Beweis für diese Identität führt er heute die Krystallform des von gewöhnlichem Mannit und von Mannit aus Glucose abgeleiteten Hexaacetins an; beide Aether krystallisiren genau in derselben orthorhombischen Form:

$$\infty P : \infty P = 73^{\circ} 45'; \frac{1}{2} \bar{P} \infty : \frac{1}{2} \bar{P} \infty = 78^{\circ} 35'; \frac{1}{2} \bar{P} \infty : \infty P = 112^{\circ} 6'.$$

Hr. A. Villiers hat die aus *Alhagi Maurorum* (Strauch der Familie der Leguminosen) ausschwitzende Manna untersucht. Dieselbe wird in Persien unter dem Namen Turanjin als Abführungsmittel und selbst als Nahrungstoff angewendet. Sie enthält neben Saccharose und nicht untersuchten rechtsdrehenden Substanzen Melizitose, welche sich als identisch mit dem von *Pinus Larix* abstammenden Zucker erwies. Die Melizitose krystallisirt in klinorhombischen Prismen: $O P : \infty P = 92^{\circ} 40'$; $\infty P : \infty P = 86^{\circ} 44'$. Die Krystalle enthalten $C_{11}H_{22}O_{11} + H_2O$; sie verwittern an der Luft und schmelzen bei 140° ; ihr Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = 88^{\circ} 51'$. Verdünnte Säuren spalten die Melizitose in zwei Moleküle Glucose; Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure und liefert keine Schleimsäure.

An vorstehende Mittheilung anknüpfend, entwickelt Hr. Berthelot seine Ansichten über die Bildung der Saccharosen aus den Glucosen, welche Zuckerarten gleichzeitig die Rolle eines Aldehyds und eines fünfatomigen Alkohols spielen. Zwei Moleküle Glucose können sich nun auf dreierlei Weise unter Wasserverlust vereinigen und folgende isomere Körper erzeugen:

1. einen Aether von zweimal aldehydartiger und achtmal alkoholischer Natur,

2. ein dem Crotonaldehyd analoges Condensationsprodukt, wahrscheinlich einmal Aldehyd und zehnmal Alkohol, und

3. einen Aether-Aldehyd, von der Aldehydfunctio des einen Glucosemoleküls und von der Alkoholfunction des anderen abgeleitet; diese Art Verbindung wird Aldehyd und neunatomiger Alkohol sein.

Von den drei Körperklassen können nur die erste und dritte unter der Einwirkung verdünnter Säuren Glucose zurückbilden.

Akademie, Sitzung vom 8. Januar.

Nach alten Versuchen Schönbein's besitzt Ozon das Vermögen, freien Stickstoff bei gleichzeitiger Gegenwart von Kalkwasser zu Salpetersäure zu oxydiren. Hr. Berthelot hat nun diese Versuche mit grosser Sorgfalt wiederholt und kann mit Bestimmtheit sagen, dass sie irrig sind. Die Versuchsfehler Schönbein's liegen wahrscheinlich in folgenden Umständen: 1) Kalkwasser enthält häufig beträchtliche Mengen Calciumnitrat; selbst Calciumcarbonat ist nicht immer von Nitraten frei. 2) Bei der Bereitung des Ozons mittelst Phosphor entstehen Stickstoffoxyde, die durch einfaches Waschen des Gases nur sehr schwer zu entfernen sind.

Hr. Berthelot hat das Kalkwasser durch Barytwasser ersetzt, welches sehr leicht frei von Nitraten erhalten werden kann. Das Ozon wurde entweder durch Elektrisiren reinen Sauerstoffs oder durch Schütteln von Phosphorstangen mit Luft dargestellt; im letzteren Falle wurde das Gas erst nach 24stündigem Stehen angewandt, wonach es vollständig von Nebeln frei und durchsichtig geworden war. Das aus reinem Sauerstoff bereitete und sodann mit $\frac{1}{4}$ Vol. Luft vermischte Ozon oder die ozonisirte Luft wurden mit Barytwasser geschüttelt; nach 24 Stunden war alles Ozon verschwunden, die alkalische Flüssigkeit enthielt jedoch keine Spur Nitrat. Das Ozon vermag hiernach freien Stickstoff nicht zu oxydiren.

Die HHrn. Pasteur und Joubert haben die Versuche des Hrn. Bastian über die Entwicklung von Bacterien in mit Kali genau neutralisirtem Harn von Neuem wiederholt und nicht bestätigen können.¹⁾ Sie haben gekochten oder frisch aus der Blase entleerten

¹⁾ Siehe diese Berichte LX, 1430.

Harn mit festem Kali oder mit auf 110° erhitzter Kalilauge genau neutralisirt und dann einer Temperatur von 50° ausgesetzt, konnten jedoch durchaus keine Entwicklung lebender Organismen beobachten. Die Anordnung dieser Versuche differirt von derjenigen des Hrn. Bastian einfach dadurch, dass letzterer die auf 100° erhitzte Kalilauge angewendet, während die HHrn. Pasteur und Joubert festes Kali oder auf 110° erhitzte Lauge zur Neutralisation des Harns benutzt haben.

Hr. A. Schmidt legt der Akademie eine Abhandlung über die Coagulation des Fibrins vor; er fasst darin seine Versuche über die fibrinogene und fibrinoplastische Substanz, sowie über das eigenthümliche Ferment, welches die Vereinigung beider Körper verursacht, zusammen; Versuche, die ihn seit Jahren beschäftigen und den deutschen Lesern schon bekannt geworden sind.

Hr. A. Ditte beschreibt eine Verbindung von Kaliumsulfat und Calciumsulfat $\text{SO}_4 \text{K}_2 + 2\text{SO}_4 \text{Ca} + 3\text{H}_2 \text{O}$, welche sich beim Eintragen von Gyps in concentrirtes Kaliumsulfat bildet. Dieselbe krystallisirt in prismatischen, durch Wasser zersetzbaren Nadeln. Wird dem Gemenge der beiden Sulfate etwas Schwefelsäure hinzugesetzt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so verwandelt sich das Calciumsulfat nach 48 stündigem Stehen in gut ausgebildete Prismen von der Formel $\text{SO}_4 \text{K}_2 + \text{SO}_4 \text{Ca} + \text{H}_2 \text{O}$.

Rubidiumsulfat verhält sich gegen Gyps wie Kaliumsulfat und liefert durchsichtige, sternförmig gruppirte Nadeln der Verbindung $\text{SO}_4 \text{Rb}_2 + 2\text{SO}_4 \text{Ca} + 3\text{H}_2 \text{O}$.

Ammoniumsulfat giebt in ähnlicher Weise stark glänzende Nadeln, welche durch Wasser mit grosser Leichtigkeit zersetzt werden und der Formel $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2 + \text{SO}_4 \text{Ca} + \text{H}_2 \text{O}$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Hr. J. de Montgolfier hat den Patchouli-Campher genauer studirt; dieser Campher krystallisirt in hexagonalen Prismen mit Pyramiden, die in fester Form kein Rotationsvermögen zeigen. Er schmilzt bei 59° und lenkt in flüssigem Zustande den polarisirten Strahl nach links ab $[\alpha]_{\text{D}} = -118^{\circ}$. In alkoholischer Lösung nimmt das Rotationsvermögen mit der Verdünnung ab.

$[\alpha]_{\text{D}} = -124^{\circ}.5 + 21 e$ (e =Gewicht des Lösungsmittel in 1 CC. Lösung).

Der Patchouli-Campher enthält $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$; Hr. Gal hatte früher die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ aufgestellt. Salzsäuregas, siedende Essigsäure oder Essigsäureanhydrid spalten ihn leicht in Wasser und einen flüasigen Wasserstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, der bei $252\text{--}255^{\circ}$ siedet und sich bei jeder Destillation etwas zersetzt. Dieser Kohlenwasserstoff, das Patchoulin besitzt bei 0° die Dichte 0.946 und bei $13^{\circ}.5$ die Dichte 0.937; er ist linksdrehend $[\alpha]_{\text{D}} = -42^{\circ}.10'$. Er verbindet sich nicht

mit Salzsäure; wässrige Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure lösen ihn nicht, erzeugen jedoch eine rothe, charakteristische Färbung.

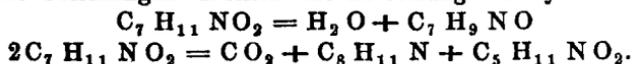
Akademie, Sitzung vom 15. Januar.

Hr. A. Schmidt veröffentlicht den zweiten Theil seiner Abhandlung über die Coagulation des Fibrins.

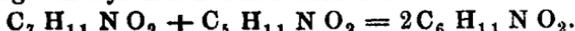
Hr. P. Schützenberger hat bei einer im Grossen ausgeführten Untersuchung der Zersetzung des Albumins mit Barythydrat ein neues Spaltungsprodukt aufgefunden, dem er den Namen Tyroleucin beilegt. Dasselbe bildet sphärische, matt weisse Massen von der Formel $C_7 H_{11} N O_2$. Bei 16° löst Wasser davon 5.3 pCt., es ist in Alkohol nur sehr wenig löslich. Bei Abschluss der Luft erhitzt, schmilzt es unter Zersetzung gegen $245-250^\circ$; es entweichen Wasser und das Carbonat einer flüchtigen Base, es bildet sich ein weisses Sublimat und es hinterbleibt eine gelbe Masse, die beim Erkalten erstarrt. Die flüchtige Base liefert ein krystallisirtes Platindoppelsalz



sie besitzt also die Zusammensetzung des Collidins; weitere Veruche müssen entscheiden, ob sie mit diesem Alkali identisch oder isomer ist. Das oben erwähnte weisse Sublimat besteht aus Amidovaleriansäure $C_5 H_{11} N O_2$; endlich der gelbe Rückstand enthält $C_7 H_9 NO$. Folgende Gleichungen drücken die Zersetzung des Tyroleucins aus:



Das früher von Hrn. Schützenberger beschriebene Leucein $C_6 H_{11} NO_2$ wurde neben Amidovaleriansäure in beträchtlicher Menge in den krystallinischen Absätzen, welche Tyroleucin geliefert hatten, aufgefunden, und es wäre hiernach möglich, dass es aus einer Verbindung von Tyroleucin und Amidovaleriansäure besteht:



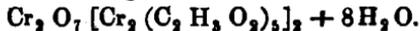
Hr. Schützenberger hat nämlich beobachtet, dass die Amidosäuren eine grosse Neigung zeigen nach bestimmten Verhältnissen zusammen zu krystallisiren.

Die HH. A. Müntz und E. Aubin sprechen die Meinung aus, dass die Versuche des Hrn. Bouchardat (siehe oben, sowie meinen letzten Bericht) nicht beweisen konnten, dass die mittelst der verschiedenen Zuckerarten $C_6 H_{12} O_6$ bereitete Mannite identisch sind. Hr. Bouchardat hatte allerdings unter den Hydrogenationsprodukten des Invertzuckers keine mit dem Mannit isomere Substanz auffinden können; jedoch kann hieraus, nach der Ansicht der HH. Müntz und Aubin nicht geschlossen werden, dass der Mannit von der Levulose abstamme, denn dieser Zucker nimmt Wasserstoff viel schwieriger auf, als Glucose.

Hr. A. Etard hat die Einwirkung des Chromylchlorids CrO_2Cl_2 auf Toluol, Hexan und Essigsäure studirt.

Toluol liefert Bittermandelöl und Benzylchlorid. Hexan giebt eine nicht untersuchte Säure und eine bei $145\text{--}150^\circ$ siedende Flüssigkeit von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$; dieser Körper reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich jedoch nicht mit Natriumbisulfit und wird durch Kalilauge nicht zerstört.

Wird Eisessig mit Chromylchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, so bildet sich ein krystallisirtes Salz, welches Dichroismus zeigt; es ist bei durchfallendem Licht gelbgrün und bei auffallendem Lichte dunkelgrün. Es enthält das Chrom in zweierlei Form, als Bichromsäure und als Chromoxyd und seine Zusammensetzung kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Neben diesem Salze entstehen Chromchlorid und freies Chlor; die Bildung von Acetylchlorid konnte nicht beobachtet werden.

Die HH. H. Grandeau und A. Bouton veröffentlichen Aschenanalysen der Zweige der Mistel (*Viscum album*). Die Zusammensetzung der Asche der Mistel variirt, je nach der Baumart, auf welcher diese Schmarotzerpflanze wuchert. Andererseits ist sie von der Zusammensetzung der Asche der Baumart selbst verschieden; die Mistel enthält viel mehr Kali und Phosphorsäure, als der Baum, dagegen ist sie weniger reich an Kalk als dieser.

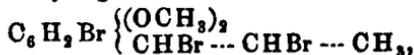
Hr. A. Béchamp beschreibt ein Verfahren zum Nachweis des Fuchsins im Rothwein.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. Januar.

Hr. Schützenberger berichtet über Tyroleucin (siehe oben).

Hr. Debray bespricht in einem längeren Vortrage die Methoden zur Trennung der Platinmetalle und giebt besonders einige Details über die Darstellung des Iridiums in reinem Zustand. Den Herren St. Clair-Deville und Debray war nämlich die Bereitung des Iridiums für den internationalen Meter anvertraut worden.

Hr. Max Wassermann theilt der Gesellschaft seine weiteren Untersuchungen über das Eugenol mit. Er suchte von dem Eugenol zur Opianensäure zu gelangen. Behandelt man Methyleugenol in abgekühlter ätherischer Lösung mit Brom, so erhält man das Dibromid des Monobrommethyleugenols

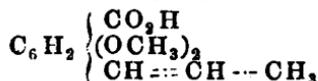


welches meist Krystallblätter bildet, ähnlich dem von Hrn. Wassermann bereits beschriebenen Dibromid des Monobromaethyleugenols. In siedender alkoholischer Lösung mit Zink behandelt, verliert es die

zwei durch Addition fixirten Bromatome und liefert Monobrommethyl-
eugenol



in Form eines farblosen Oels, das unter 44 Mm. Druck gegen 85°
siedet. Durch Erhitzen dieser Monobromverbindung mit Chlorkohlen-
säureäther und Natriumamalgam nach der Würtz'schen Methode wurde
es in den Aethyläther der Methyleugenetsäure

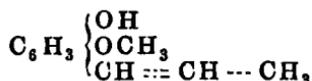


übergeführt. Die neue Säure bildet kleine, bei 179° schmelzende, in
Wasser schwer lösliche Krystalle. Neben der Methyleugenetsäure bildet
sich ein weisser, krystallinischer Körper, der Quecksilber enthält und
wahrscheinlich dem Quecksilberdiphenyl zu vergleichen ist.

Durch Oxydation könnte die Methyleugenetsäure je nach den
Bedingungen, Aldehyd und Opiansäure oder Essigsäure und Hemipin-
säure liefern; Hr. Wassermann ist soeben mit dem Studium dieser
Reaction beschäftigt.

Akademie, Sitzung vom 22. Januar.

Dem Eugenol kommt bekanntlich die Constitutionsformel



zu, der Wasserstoff des Phenolhydroxyls kann durch Alkoholradicale
ersetzt werden und schon vor langer Zeit hat Hr. Cahours unter
dem Namen Eugenäther das Aethyleugenol beschrieben. Heute machte
er eine Mittheilung über ähnlich gemichte Aether mit höheren Alkohol-
radicalen, welche er durch Erhitzen der Kaliumverbindung des Eugenols
mit dem Jodid, Bromid oder Chlorid bei Gegenwart von Alkohol
bereitet.

Propyleugenol $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OC_3H_7)$, schwach gelb-
liche, bei 263—265° siedende Flüssigkeit, Dichte bei 16° = 1.0024.
Kaliumpermanganat oxydirt es in der Wärme zu Methylpropylproto-
catechusäure $C_6H_3(CO_2H)(OCH_3)(OC_3H_7)$, die in schönen gelblichen
Prismen anschießt.

Isopropyleugenol $C_{13}H_{18}O_2$. Bei 252—254° siedende Flüssig-
keit, die unter dem Einfluss des Kaliumpermanganats Methylisopropyl-
protocatechusäure liefert.

Isobutyleugenol $C_{14}H_{20}O_2$. Gelbliche, bei 272—270° sie-
dende Flüssigkeit, bei der Oxydation Methylisobutylprotocatechusäure
 $C_{12}H_{16}O_4$ liefernd. Dichte bei 15° = 0.985.

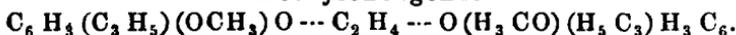
Amyleugenol $C_{15}H_{22}O_2$. Siedet bei 283—285°. Dichte bei 16° = 0.976. Die bei der Oxydation gebildete Methylamylprotocatechusäure $C_{13}H_{18}O_4$ krystallisirt gut.

Hexyleugenol. Siedet bei 296—300°.

Allyleugenol $C_{13}H_{16}O_2$. Gelbliche Flüssigkeit, bei 267—270° siedend; Dichte bei 15° = 1.018. Der grössere Theil des Productes geht zwischen den angegehnen Grenzen über; später steigt die Temperatur und erreicht 300°; das bei diesem Hitzeegrad aufgesammelte Destillat ist nach dem Erkalten fest. Die höher siedenden Theile scheinen Polymerisationsprodukte zu enthalten, denn das bei 284—290° übergehende, besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie das Allyleugenol.

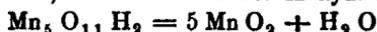
Benzyleugenol. Gelbliches Oel, nur unter theilweiser Zersetzung siedend.

Aethyleneugenol



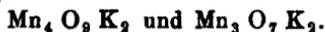
Es stellt prächtige, weisse, perlmutterglänzende Schuppen dar, die bei 89° schmelzen. In kaltem Alkohol, Aether, Benzol etc. schwer löslich, wird es von denselben Lösungsmitteln in der Wärme leicht aufgenommen. Aether hinterlässt es beim freiwilligen Verdunsten in der Form schöner Prismen; die siedende Benzollösung scheidet Nadeln ab. Kaliumpermanganat verwandelt das Aethyleneugenol in eine sehr schwer lösliche Säure, deren Studium noch nicht vollendet ist.

Hr. A. Gorgen hat früher eine Reihe von Salzen des Manganhyperoxydes beschrieben, welche er von der Anhydridsäure



ableitete. Er hat nun versucht Metalloxyd in grösserer Proportion mit dem Manganhyperoxyd zu verbinden und so Salze von Säuren, welche der normalen manganigen Säure MnO_3H_2 näher kommen, darzustellen.

Wenn man das Kaliumsalz $Mn_5O_{11}K_2$, anstatt mit reinem Wasser mit 0,3- und 4-procentiger Kalilauge auswäscht, dasselbe sodann auf Porzellanplatten trocknet, so erhält man in der That kaliumreichere Verbindungen:



Hr. Gorgen hat ferner ein Mangansalz der manganigen Säure durch Versetzen einer Manganosulfatlösung mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Kalimenge und Schütteln der Flüssigkeit an der Luft dargestellt. Nach 14 Tagen bis 3 Wochen hat der Niederschlag eine zunderbraune Farbe angenommen und enthält



Bei Gegenwart überschüssigen Kalis oder Ammoniaks wird dieselbe Verbindung gebildet, nur enthält sie alsdann einen kleinen Ueberschuss (0.8 pCt.) an Sauerstoff.

Hr. Gorgen, giebt dem Körper die Formel $MnO_2, 2MnO$ und betrachtet die manganige Säure als vierbasisch MnO_4H_4 .

Hr. L. Prunier hat die Einwirkung der Wärme auf Quercit studirt. Bei 100° verliert dieser Zucker langsam Wasser und der Rückstand enthält zuletzt $C_{24}H_{46}O_{19} = 4C_6H_{12}O_5 - H_2O$. Wird der Quercit im luftleeren Raum einer höheren Temperatur ausgesetzt, so schmilzt er bei 225° , giebt Wasser ab, liefert ein weisses Krystallsublimat und hinterlässt eine durchsichtige, kaum gefärbte Masse. Das Sublimat besteht aus dem Aether des Quercits



Derselbe schmilzt bei 210° und ist in Alkohol und Aether unlöslich. Der feste, durchsichtige Rückstand besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der bei 100° getrocknete Quercit. So lange die Temperatur 280° nicht übersteigt, bilden sich keine Gase; bei höherem Hitzeград wird der Quercit vollkommen zersetzt, entwickelt Gase, unter denen Kohlensäure nachgewiesen wurde, und liefert ein aus zwei krystallischen Körpern bestehendes Sublimat. Die Untersuchung dieser ist noch nicht vollendet. Der nicht flüchtige Rückstand endlich giebt an Alkohol eine Substanz ab, die bei raschem Erhitzen Hydrochinon und Chinon sublimiren lässt.

Hr. Bastian kommt auf die Harnghährung zurück und hält seine früheren Angaben vollkommen aufrecht. Das Misslingen der Versuche der HH. Pasteur und Joubert (s. oben) erklärt er dadurch, dass die Bedingungen, von welchen der Erfolg seiner Versuche abhängt, nicht alle erfüllt waren.

63. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1876 (No. 45 — 48).

Zincken, über Kreiskohle.

Tödliche Verunglückungen in den preussischen und englischen Bergwerken 1874 und 1875.

Uebersicht über die Bergwerks- und Salinenproduction Preussens in den Jahren 1871 — 1875.

Bessemer- und Siemens-Martin-Stahl.

Hartmann, Reisekizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika (schwarze Berge von Dakota).

Bergwerksproduction Oesterreichs im Jahre 1875.

Rákóczy, Meridianbestimmung mittelst nicht correspondirender Sternhöhen.

Hauch, Verröstung der Kiesschliege in Schachtöfen mit Korbrost. Continuirlich wirkender Kupferfällapparat.

Sisperle's Seilbohr-Apparat.

Riesenhafte Felsensprengungen.