

die Reaction nach den Gesetzen der Thermochemie vorhergesehen werden konnte, weil die Summe der Bildungswärmen der linken Seite obiger Gleichung = 380.7 Cal., die der rechten Seite = 423.3 Cal. sei, so dass ein Energieüberschuss zu Gunsten der Reaction von 43.6 Cal. vorhanden sei. In gleicher Weise entsteht beim Kochen von Silbernitratlösung mit Schwefel Schwefelsilber nach der Gleichung $6\text{AgNO}_3 + 4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ag}_2\text{S} + 6\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, welche für die Reaction einen Energieüberschuss von + 48.6 Cal. ergibt. Ebenso wird Silberoxalat, -carbonat und -acetat durch Schwefel zersetzt, nicht aber Chlorsilber. Bleisulfat wird mit grosser Leichtigkeit von Schwefel zersetzt, jedoch ist die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit nicht sauer, was auf die Bildung von Bleibisulfat hinzudeuten scheint. Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferchlorid werden von Schwefel nicht merklich zersetzt.

Pinner.

Organische Chemie.

Dichlorhydrin und seine Oxydationsprodukte von W. Markownikoff (*Ann. Chem.* 208, 349—363) ist eine Uebersetzung einer im Jahre 1873 in russischer Sprache publicirten Abhandlung, über welche in diesen Berichten VI, 1210 bereits referirt worden ist.

Pinner.

Ueber substituirte Glycolsäuren von M. Senf (*Ann. Chem.* 208, 270—277). Durch Erhitzen von Monochloressigäther mit den Natriumsalzen organischer Säuren auf 175—180° hat Verfasser eine Reihe von Glycolsäureäthern dargestellt, deren Hydroxylwasserstoff durch Säureradiale ersetzt ist. Propionylglycolsäureäther, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4 = \text{CH}_2(\text{OC}_3\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, siedet bei 200—201°, $D = 1.0052$ bei 22°; Butyrylglycolsäureäther hat das spezifische Gewicht 1.0288 bei 22°; Isobutyrylglycolsäureäther siedet bei 197—198°, $D = 1.0240$ bei 22.5°; Benzoylglycolsäureäther, $\text{CH}_2(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, ebenso der Salicylglycolsäureäther und der Phtalylglycolsäureäther. Bei Verseifung dieser Aether mit Hilfe von Säuren oder Alkalien fand stets wenigstens zum grösseren Theil Spaltung in die beiden Säuren statt.

Pinner.

Ueber das Calciumdoppelsalz der Methylocrotonsäure und der Isobutylameisensäure von E. Schmidt (*Ann. Chem.* 208, 268—270). Dieses bereits früher beschriebene Doppelsalz, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{Ca} \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welches Conrad und Bischoff als methyläthyllessigsaures Salz ansprechen zu müssen glaubten, hat Verfasser aus Methylocroton-

säure und synthetisch bereiteter Isobutylameisensäure jetzt dargestellt und es in allen Punkten identisch mit dem früher gewonnenen gefunden.

Pinner.

Zur Kenntniss der Methylcrotonsäure und der Angelicasäure von E. Schmidt (*Ann. Chem.* 208, 249—268). Dem in diesen Berichten XII, 252 bereits Mitgetheilten ist nur hinzuzufügen, dass die aus den erwähnten beiden Säuren durch Reduktion gewonnene Valeriansäure in der That identisch ist mit Methyläthyllessigsäure.

Pinner.

Ueber Anhydrobasen von H. Hübner (*Ann. Chem.* 208, 278—332). Die ausgedehnten, zum grösseren Theil in den Berichten kurz mitgetheilten Untersuchungen des Verfassers über die Anhydrobasen sind in einer ausführlichen Abhandlung zusammengefasst. Nachzutragen ist folgendes: Das Benzparamidoanilid, $C_6H_4NH_2 \cdot NHC_7H_5O$, schmilzt bei 128° ; sein Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}N_2O \cdot HCl$, bildet kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser lösliche, perlmutterglänzende Nadeln; das Sulfat, $(C_{13}H_{13}N_2O)_2H_2SO_4$, schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser lösliche Nadeln. Das Benzmetanitranilid schmilzt in ganz reinem Zustande bei 155.5° das Benzmetamidoanilid bei 260° . Das Benzenyldiamido-

benzol $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown N \end{array} C \cdot C_6H_5$ schmilzt bei ca. 280° ; sein Chlorhydrat, $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl$, bildet leicht lösliche, farblose Nadeln; das Platinsalz, $(C_{13}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, ist ein gelber Niederschlag; das Jodhydrat, $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HJ + H_2O$, bildet hellgelbe Nadeln; das Sulfat, $(C_{13}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, farblose, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösliche Nadeln, das Nitrat, $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HNO_3$, farblose Nadeln, die kaum in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser sich lösen, das Oxalat schwer lösliche Nadeln.

Das Metanitroparatoluidin schmilzt bei 114° ; sein Chlorhydrat bildet hellgelbe, durch Wasser zersetzbare Prismen, sein Nitrat hellgelbe Tafeln oder feine Nadeln. Bei der Reduktion wird das Benzmetanitroparatoluidin zunächst in Benzamidotoluidin, $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot NHC_7H_5O$, verwandelt, welches aus Weingeist oder Chloroform in farblosen Krystallen anschiesst, bei 192 — 193° schmilzt, unzersetzt flüchtig ist und beim Erhitzen mit Benzoylchlorid sich in das bei 260 — 261° schmelzende, in farblosen Nadeln krystallisirende Dibenzamidotoluidin, $C_7H_6(NHC_7H_5O)_2$, umwandelt. Beim Erhitzen geht das Benzamidotoluidin in Benzenyltoluylendiamin, $C_{14}H_{12}N_2$, über, welches bei 238 — 240° schmilzt (vergl. diese Berichte VIII, 875).

Pinner.

Ueber Levulose von Jungfleisch und Lefranc (*Compt. rend.* 93, 547). Es ist den Verfassern gelungen, die bis jetzt nur in syrupösem Zustande bekannte Levulose krystallisirt zu erhalten. Der Linkszucker wurde sowohl aus Inulin als aus Rohrzucker dargestellt und in beiden Fällen als ein und dieselbe Zuckerart erkannt. Die Darstellung aus Inulin geschah in der Weise, dass das Kohlehydrat mit schwach schwefelsaurem Wasser einige Stunden auf 100° erhitzt, dann die Schwefelsäure genau mit titrirtem Barytwasser entfernt und das Filtrat nach Entfärbung mit Thierkohle auf dem Wasserbade im Vacuum zum Syrup verdampft wurde. Der erhaltene Syrup wurde nun mehrere Male mit kaltem absolutem Alkohol, welcher neben wenig Zucker das Wasser und gewisse Verunreinigungen aufnimmt, gewaschen und der ungelöste Theil in gut verschlossenem Gefäss längere Zeit sich selbst überlassen. Es scheiden sich langsam feine Nadeln aus und allmählich krystallisirt die ganze Masse. — Aus Invertzucker wurde die Levulose zunächst als Kalkverbindung isolirt, diese alsdann mit wenig überschüssiger Oxalsäure zersetzt, der Säureüberschuss durch Calciumcarbonat entfernt, das Filtrat im Vacuum auf dem Wasserbade eingedampft und dann, wie oben beschrieben, mit absolutem Alkohol entwässert u. s. w. — Die Krystallisation der Levulose hat bis jetzt nicht gelingen wollen, weil schon bei wenig erhöhter Temperatur eine Deshydratation eintritt und zur Entstehung nicht krystallisirbarer, leicht zerfließlicher Stoffe Veranlassung giebt. — Die Levulose bildet farblose, feine, seidenglänzende Nadeln, die sich meist zu kugligen Gruppen vereinigen; sie besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, schmilzt bei 95° und verliert bei 100° allmählich Wasser. Mit Alkohol zerrieben und der Luft ausgesetzt, zerfließt sie leicht, aber völlig vom Alkohol befreit (durch Stehen über Schwefelsäure) ist sie wenig hygroskopisch und hält sich gut an der Luft. Ihr Rotationsvermögen ändert sich sehr stark mit der Temperatur.

Pinner.

Lycopodin, das erste Alkaloid der Gefässkryptogamen von Karl Bödeker (*Ann. Chem.* 208, 363—367). Aus *Lycopodium complanatum* hat Hr. Bödeker in Alkaloid auf folgendem Wege isolirt. Das trockene Kraut wird mit 90 procentigem Alkohol ausgekocht, der Auszug durch Abdampfen völlig vom Alkohol befreit, der Rückstand mit lauwarmem Wasser so lange ausgezogen, als die Auszüge noch bitteren Geschmack besitzen, die wässrige Lösung mit Bleiessig versetzt, das Filtrat entbleit, eingedampft, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung wird in stark verdünnter Salzsäure aufgenommen, durch Verdunstung das Salz krystallisiren gelassen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die freie Base, welche in Wasser leicht löslich ist, wird am besten durch Versetzen der concentrirten Lösung des salzsauren

Salzes mit concentrirter Natronlauge und Hinzufügen von festem Kaliumhydrat zur Lösung gewonnen, wobei die Base zunächst als harzigklebrige Masse sich ausscheidet, allmählich aber in grosse monosymmetrische Prismen sich umwandelt. Das Alkaloïd, welches die Zusammensetzung $C_{32}H_{52}N_2O_3$ besitzt, schmilzt bei $114-115^\circ$, ist sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Amylalkohol, reichlich in Wasser und Aether löslich, schmeckt rein bitter und giebt auch in sehr verdünnter wässeriger Lösung mit Jodwasser braune Trübung. Das Chlorhydrat, $C_{32}H_{52}N_2O_3 \cdot 2HCl + H_2O$, bildet monosymmetrische Krystalle und wird bei 100° wasserfrei. Das Golddoppelsalz, $C_{32}H_{52}N_2O_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 + H_2O$, ist ein hellgelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag.

Pinner.

Neue Azofarben der sogenannten Tetrazogruppe von J. H. Stebbins (*Amer. chem. soc.* 1881, 20—24). Verfasser erörtert die Bildungsweise des Biebricher Scharlach und ähnlicher Farben, welche er nach jenem aus Diazoazobenzolsulfosäuren unter Anwendung von Cresol, Phenolsulfosäure, Orcin, Resorcin, Salicylsäure u. a. darstellt hat. Keiner der gebildeten Farbstoffe ist beschrieben.

Mylius.

Das ätherische Oel der Mastiche von F. A. Flückiger (*Arch. Pharm.* 10, 170—171). Das zu 2 pCt. im Mastix enthaltene Oel ist ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, von ähnlichen Eigenschaften wie das Oel des Chiosterpenthins. Es dreht bei 100 mm Rohrlänge $+14^\circ$, siedet bei $155-160^\circ$, liefert ein mit dem gewöhnlichen identisches Terpin, aber nur sehr wenig festes Chlorhydrat. Die Terpinbildung wird durch den Sonnenschein verhindert.

Mylius.

Die Untersuchung der Rinde von Sambucus canadensis durch Ch. G. Taub (*Pharm. Journ. trans.* 1881, 583, 186) ergab einen Gehalt an ätherischem Oel, Baldriansäure, Tannin und denjenigen Stoffen, welche im Pflanzenreich allgemein verbreitet sind.

Mylius.

Physiologische und analytische Chemie.

Die Zusammensetzung von Elefantmilch fand C. A. Doremus (*Amer. chem. soc.* 1881, 55—59) wie folgt: Wasser 66.7—69.3 pCt.; feste Bestandtheile 30.7—33.3, davon 17.55—22.07 Fett; 3.2—3.7 Casein; 7.3—7.4 Zucker; 0.629—0.658 Asche. Spec. Gewicht = 1.0237. Der Geschmack und Geruch war angenehm, ähnlich der Kuhmilch, der Rahmgehalt 52.4—62 Volumprocent. Diese Zusammensetzung kann jedoch kaum als durchschnittlich betrachtet werden, da es nur gelang sehr kleine Quantitäten der Milch zu gewinnen.

Mylius.