XLVI. Notizen.

1) Wirkung des Chlors auf Methyl.

Wenn man nach C. Schorlemmer (Compt. rend. t. LVIII, p. 703) ein Gemisch gleicher Raumtheile von Chlor und durch Elektrolyse des essigsauren Kalis erhaltenen Methyls in Flaschen bei 5° im Dunkeln stehen lässt, so entstehen ölige Tropfen einer Verbindung, die bei 15° zum grössten Theil verdampft. Lässt man durch schwache Sodalösung die entstandene Chlorwasserstofflösung absorbiren, verdrängt die den Ballon füllenden Dämpfe durch warme Kochsalzlösung und leitet die Dämpfe durch ein mit Kältemischung gekühltes Rohr, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der man durch vorsichtige Destillation ein bei 11–12° siedendes Product abscheiden kann, das nach physikalischen Eigenschaften, Zusammensetzung und Condensationszustand Chlorwasserstoff-Aethyläther ist.

Bei weiterer Destillation des flüssigen Rückstandes steigt das Thermometer rasch auf 60° und zwischen 60 und 70° destillirt fast alles über. Das rectificirte Product siedet zwischen 62 und 65° und hat die Zusammensetzung des einfach gechlorten Chlorwasserstoff-Aethyläther.

8 Liter Methyl gaben nur 8 Grm. gemischte Chlorüre, also nur $\frac{1}{4}$ von der berechneten Menge.

Diese Resultate zeigen, dass das erste Glied der Reihe der Alkoholradicale durch Chlor ebenso angegriffen wird, wie diess nach frühern Versuchen des Verf. (dies. Journ. XCI, 54) bei seinen Homologen, dem Aethylamyl und dem Amyl der Fall ist; ersteres giebt bekanntlich Heptylchlorür, letzteres Decatylchlorür. Obwohl man keine Beweise dafür hat dass die Glieder der Reihe, welche zwischen C_2H_6 und C_7H_{16} , $C_{10}H_{22}$ stehen, dieselben Erscheinungen zeigen, sieht man doch, dass man von Sumpfgas ausgehend, als dem ersten Glied der Reihe C_nH_{2n+2} und dem einfachsten aller Hydrüre, das leicht aus seinen Elementen gebildet werden kann, nicht nur die Glieder dieser Reihe, sondern auch

durch Synthese die ein-, zwei- u. mehratomigen Verbindungen erhalten können, deren Kohlenwasserstoffe den Ausgangspunkt dieser Reihe bilden.

2) Ueber den Erythrit der Flechtenbestandtheile.

Von V. de Luynes.

(Compt. rend. t. LIX, p. 81).

Berthelot (s. dessen Chim. organ. t. II, p. 227) schloss aus dem Verhalten des Erythrits gegen Sauerstoffsäuren, dass derselbe in den Flechtenbestandtheilen die Rolle eines mehratomigen Alkohols spiele und betrachtete desshalb das Erythrin oder die Erythrinsäure als einen zusammengesetzten Aether, der entsteht durch Wirkung der Orsellsäure auf Erythrit:

$$\underset{\text{Erythrin.}}{\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{O}_{20}} = \underset{\text{Erythrit.}}{\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8} + 2(\underset{\text{Orsellsäure.}}{\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8}) - 4\text{HO}.$$

Die nach dieser Hypothese existirende Verbindung eines zweifach orsellsauren Erythrits enthielte in 100 Thln.: 56,87 C, 5,20 H und 37,93 O und wirklich fand Stenhouse bei der Analyse 56,85 C, 5,56 H und 37,59 O. Berthelot's Ansicht stimmt also mit den Resultaten der Analyse sehr gut überein.

Bei Einwirkung von Barytwasser auf Erythrin erhielt Stenhouse das bitterschmeckende Pikroerythrin und nebenbei orsellsauren Baryt. Das Pikroerythrin muss als das Resultat der Wirkung von 1 Aeq. Erythrit auf 1 Aeq. Orsellsäure und folglich als der einfach orsellsaure Erythrit angesehen werden:

Diese Formel erfordert 52,94 C, 5,88 H und 41,18 O; Stenhouse fand 53,07 C, 6,08 H und 40,58 O.

Diese Ansichten über die Constitution des Erythrins gestatten eine sehr einfache Erklärung des Verhaltens desselben gegen Basen. Das Erythrin spaltet sich damit bekanntlich in Erythrit und Orsellsäure, indem es die Elemente des Wassers fixirt; es erleidet also eine ähnliche Spaltung wie die Fette bei der Verseifung.

Man kann zwar die Orsellsäure auf solche Weise nicht isoliren, diess ist aber nur eine Folge davon, dass sie mit Leichtigkeit Kohlensäure an die Basen abtritt um Orcin zu bilden: $C_{16}H_8O_8 = 2CO_2 + C_{14}H_8O_4$.

Auch das Wasser allein kann diese Spaltung des Erythrins bewirken, wie ich früher gezeigt habe (s. dies. Journ. XC, 58).

Das Erythrin spaltet sich also ganz wie die zusammengesetzten Aether und unter denselben Umständen.

In seiner Arbeit über die Flechtenfarbstoffe erinnert Stenhouse daran, dass er 1848 zeigte, dass das Aethylerythrin oder der Erythrinsäureäther (dies Journ. LXXXVIII, 250) beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von Kali oder Baryt Alkohol, Erythrit und Orcin giebt. Unter denselben Umständen giebt die Lecanorsäure (der Farbstoff verschiedener Flechten der Gattung *Lecanora*, *Variolaria* etc.) nur Orcin; kocht man aber ihren Aether mit Kalk oder einem Alkali, so bildet sich nach Stenhouse ausser dem Orcin auch Erythrit. Ersetzt man das Aethyl durch Methyl und kocht den Lecanorsäuremethyläther mit Alkalien, so erhält man nur Orcin und keine Spur einer dem Erythrit ähnlichen Verbindung. Stenhouse schliesst daraus, dass die Methylgruppe im Lecanorsäureäther eine gewisse Rolle bei Bildung des Erythrins spielt.

Die Resultate der Versuche Stenhouse's, sowie die Schlüsse die er daraus zieht, scheinen mir gegen alle beschriebenen Reactionen der Erythrinsäure oder der Lecanorsäure zu sprechen, denn die Hauptbestandtheile der Orseilleflechten lassen sich in der That auf zwei gut unterschiedene Typen beziehen. Der eine Hauptbestandtheil, die Erythrinsäure oder das Erythrin spaltet sich unter längerem Einfluss von Basen in Orcin, Erythrit und Kohlensäure, der andere, die Lecanor- oder Orsellsäure giebt unter denselben Umständen nur Kohlensäure und Orcin.

Das Erythrin oder die Erythrinsäure giebt bei Behandlung mit Basen in verschlossenen Gefässen Orcin und Erythrit in constanten Verhältnissen, welche sehr gut zur Formel des Erythrins $C_{40}H_{22}O_{20}$ passen. Ferner erhielt ich bei Behandlung des Erythrins mit concentrirter Jodwasserstoff-

säure unter andern Producten Butylenhydriodät C_4H_9, HJ . Man findet aber bei derartigen Einwirkungen auf die zusammengesetzten Aether unter den Zersetzungsproducten solche, wie sie die Constituenten dieser Aether liefern. So hat z. B. Lautemann das Wintergrünöl durch HJ umgebildet in Salicylsäure und Jodmethyl. Andererseits giebt die Lecanorsäure bei Behandlung mit Kalk keine Spur Erythrit und mit HJ kein Butylenhydriodät. Diess alles scheint mir sicher zu beweisen, dass die Constitution des Erythrins oder der Erythrinsäure ähnlich derjenigen der zusammengesetzten Aether, z. B. der Fette ist und dass der Erythrit darin ebenso frei existirt wie der Methylalkohol im Wintergrünöl oder das Glycerin in den Fetten.

3) Ueber die generatio spontanea.

Den Anspruch auf die Priorität der Ansichten über diesen Gegenstand, den Béchamp (Compt. rend. LVIII, 68) gegen Pasteur geltend zu machen sucht, lassen wir auf sich beruhen.

Während im vorigen Jahre Pouchet, Joly und Musset (Compt. rend. LVII, 558) durch ihre Versuche an verschiedenen Orten namentlich auf den Gletschern des Maladetta die *generatio spontanea* gestützt zu sehen glaubten, aber von Pasteur (*ibid.* p. 724 und 846) widerlegt wurden, hat G. d'Auvray (Compt. rend. LVIII, 281) durch neue Reihen sinnreicher Versuche die Ansichten Pasteur's bestätigt gefunden. Das Nähere dieser Experimente verspricht d'Auvray in einer besonderen Schrift zu geben. Hier führt er nur an, dass er zu seinen Resultaten mit Hülfe vervollkommneter Mikroskope und eines Diffusionsapparates gelangt, vermittelst dessen er die in einer Flüssigkeit suspendirten mikroskopischen Körperchen nach ihrer Grösse zu sondern im Stande ist.