

## XXVI.

Ueber verschiedene organische  
Verbindungen.

Von

**August Laurent.***(Compt rend. XXXI. 349).*

Seit mehreren Jahren suchte ich in Gemeinschaft mit Herrn Gerhardt die Vorzüge eines auf neue Aequivalente\*) basirten Systems, (Système unitaire) vor dem dualistischen von Berzelius hervorzuheben. Ich will hier nicht die zahlreichen *Correctionen* hervorheben, die noch neuerdings von Gerhardt, mir und andern Chemikern, unter denen ich Herrn Strecker besonders hervorhebe, vorgenommen worden sind, — *Correctionen*, die stets die Wahrheit unseres Systems zeigten. Ungeachtet der grossen Anzahl von neu entdeckten Körpern, deren Formeln mit unseren Ideen übereinstimmen, bemerkt man doch hier und da Körper, deren Formeln für unsere Ansichten nicht sprechen. Es ist aber bemerkenswerth, dass diese Körper den Stempel der Unzuverlässigkeit an sich tragen, nicht rein oder nicht krystallisirbar oder Körper sind, deren Bildung und Reactionen sich durchaus nicht erklären lassen. Allerdings sollte ich selbst einige dieser Arbeiten aufnehmen, aber, seit fünf bis sechs Jahren ohne Mittel, Arbeiten im Laboratorium ausführen zu können, beschränke ich mich heute darauf, *Correctionen* vorzuschlagen und überlasse es den dabei interessirten Chemikern, diese *Correctionen* durch ihre eigenen Versuche zu bestätigen oder zu verwerfen. In den meisten Fällen stimmen die von mir aufgestellten Formeln besser mit der Erfahrung als die bisherigen überein und erfüllen in allen Fällen folgende Bedingungen:

1. Sie sind weit einfacher als diese letztern.
2. Sie erklären entweder die Bildung oder die Metamorphosen des Körpers.
3. Durch die gewöhnliche Bezeichnungsweise ausgedrückt, enthalten sie für den Kohlenstoff und Sauerstoff gerade Zahlen, für den Wasserstoff, Stickstoff und diejenige

---

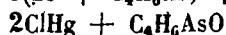
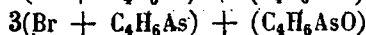
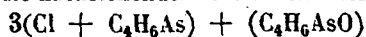
\*) Dies Journ. XLVI, 359.

Körper, welche dieselbe ersetzen können, ein Multiplum der Zahl ein.

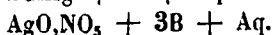
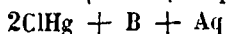
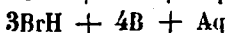
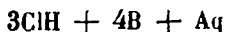
- 4) Die Gleichungen, durch welche die Metamorphosen ausgedrückt werden, sind ausserordentlich einfach.
- 5) Die Sättigungscapacitäten, die aus den Gleichungen der Metamorphosen folgen, sind stets mit dem Gesetz von Gerhardt im Einklang.

Ich bemerke zuerst einige Worte über das Kakodyl. In keinem Lehrbuch der Chemie findet man die organische Base angegeben, aus welcher die Kakodylsalze entstehen. Diese Base wurde von Bunsen durch Behandeln des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit einer alkoholischen Kalilösung erhalten; alle Verbindungen derselben lassen sich vollkommen mit denen des Cinchins und Anilins vergleichen. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_4H_5As$  ausgedrückt. Sie ist arsenhaltiges Amid des Aldehydes (amide arseniée de l'aldéhyde):  $C_4H_4O_2 + AsH_3 = C_4H_5As + H_2O^*$ .

Man nimmt an, dass das Kakodyl, gleich einem Metalle, Oxychlorür und die nachstehenden basischen Salze bilden könne:



Die drei ersten enthalten HO mehr, die letzte HO weniger; die Kakodyltheorie ist deshalb auf die letzte nicht anwendbar. Stellt man das Alkaloid durch B dar, so lassen sich diese vier Verbindungen auf folgende Weise ausdrücken:



Die Verbindung der Kakodylsäure mit Kupferchlorid ( $C_{32}H_{24}As_4O_{28}Cl_{14}Cu_9$ ) ist einfach  $C_4H_7AsO_4 + 2ClCu$ . Die Verbindungen des Kakodyls enthalten, wie andere Salze derselben Art  $\frac{1}{2}$  bis 1 Atom Wasser, welches starkem Austrocknen

---

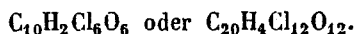
\*) Die in der Originalabhandlung stehenden Formeln nach Laurent's und Gerhardt's Bezeichnungsweise (siehe dies. Journ. XLVI, 359) sind in die bei uns gebräuchlichen übertragen worden. D. Uebers.

widersteht; es sind dies Salze der Base  $C_4H_5As$ , in welchem H durch Pt ersetzt ist, so ist das Jodkakoplatyl



Kakodylsulfid und Kakodylsäure  $C_4H_6As + 3S$  und  $+ 3O$  sind zwei hypothetische Körper. Das Kakodylsulfuret und Kakodylbisulfuret sind zwei einfach kakodylsaure Salze der Base  $C_4H_5As$ .

*Chloralise.* Staedeler erhielt diesen Körper durch Behandeln des Chloralhydrates mit Schwefelsäure; es wird ausgedrückt durch:



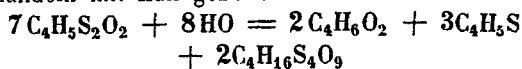
Seine Darstellung und seine Metamorphosen sind nicht zu erklären. Man muss haben:



und



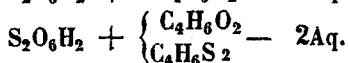
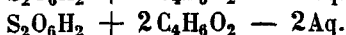
*Zweifach Sulfäthylschwefelsäure.* Aus dem Mercaptan und der Salpetersäure stellten Löwig und Weidmann das schweflige saure Sulfäthyl  $C_4H_5S + SO_2$  dar. Dieser Körper soll beim Behandeln mit Kali geben:



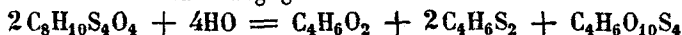
Zweifach Sulfäthylschwefelsäure.

Derartige Gleichungen sind nicht füglich anzunehmen; die neue Säure soll ferner vierbasisch sein, was sehr unwahrscheinlich klingt.

Die schweflige Säure ist zweibasisch; sie kann mit Alkohol und geschwefeltem Alkohol drei verschiedene Verbindungen geben, welche der Gruppe  $\ddot{A} + B_2 - 2$  ( $\ddot{A}$  stellt eine zweibasische Säure vor) angehören:

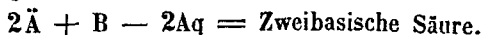


Das letztere Glied stellt das schweflige saure Schwefeläthyl vor. Diese Verbindung giebt mit Kali höchst wahrscheinlich:

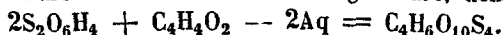


Zweifach Sulfäthylschwefelsäure.

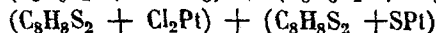
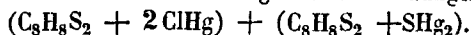
Diese Schwefelsäure verhält sich zur Athionsäure, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure; sie gehört zu der Classe mit der allgemeinen Formel:



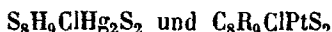
Diese Säure ist demnach die äthionige Säure, denn:



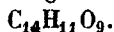
*Schwefelodmyl.* Nach Anderson giebt dieser Körper mit Quecksilber- und Platinchlorid folgende Verbindungen:\*)



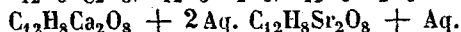
Diesen Formeln substituire ich folgende, welche mit den Analysen und den Reactionen besser übereinstimmen;



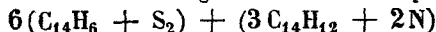
*Adipinsäure.* Bromeis hat die Formel, welche ich dieser Säure gegeben habe, durch folgende ersetzt:



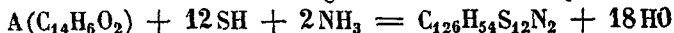
Eine neue Analyse des Barytsalzes zeigte mir aber, dass meine Formel richtig sei, und die von mir analysirten Salze haben folgende Formeln:



*Sulfoazobenzene.* Ehedem gab ich diesem Körper die Formel:



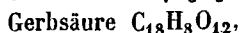
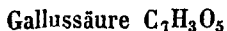
und entdeckte seine Entstehung durch die Gleichung:



Eine neue Stickstoffbestimmung zeigte mir, dass die erste nicht richtig war. Die Reaction erklärt sich nun auf folgende Weise.



*Gallussäure, Gerbsäure* etc. Man giebt diesen Körpern die folgenden Formeln:




---

\*) Dies. Journ. LXII.

Pyrogallussäure  $C_6H_3O_3$   
 Catechusäure  $C_{20}H_{10}O_9$   
 Brenzcatechin  $C_6H_3O_2$   
 Catechugerbsäure  $C_7H_4O_2$   
 Kaffeegerbsäure  $C_{14}H_6O_7$ .

Geht man von der Formel der Gallussäure aus, so hat man die drei folgenden *homologen* Reihen:

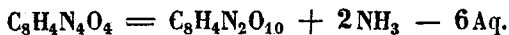
Galluss. $C_{14}H_6O_{10}$ *)	Catechugerbs. $C_{18}H_{10}O_{10}$	Kaffeegerbs. $C_{20}H_{12}O_{10}$ .
Gerbs. $C_{14}H_6O_{10}$ *)	Catechugerbs. $C_{18}H_{10}O_{10}$	" "
Pyrogalluss. $C_{12}H_6O_6$	Brenzcatechin $C_{16}H_{10}O_6$	" "

Die Analyse des kaffeegerbsauren Caffeins und Kalis stimmen genau mit der Formel



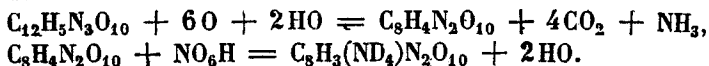
überein.

*Mykomelinsäure.* Diese Säure enthält nach Liebig und Wöhler  $C_8H_5N_4O_5$ . Ich gebe dieser Säure folgende Formel, welche mit der Analyse und besonders mit dem Atomgewicht des Silbersalzes vollkommen übereinstimmt:

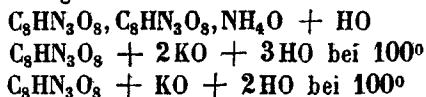


Mykomelinsäure Alloxantin.

*Hydurilsäure* und *Nitrohydúrilsäure.* Schlieper giebt der ersten die Formel  $C_{12}H_5N_3O_{11}$  und dem bei 100° getrocknetem Kalisalze  $C_{12}H_3N_3O_9 + 2KO + 3Aq$ . Ich gebe dieser Säure die Formel  $C_{12}H_5N_3O_{10}$ . Durch die Einwirkung der Salpetersäure entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht Nitrohydúrilsäure, welcher Schlieper die Formel  $C_8H_2N_3O_{14}$  giebt. Diese Säure ist offenbar eine Nitrosäure, da ihre Salze detoniren. Ich gebe derselben die Formel  $C_8H_3(NO_4)N_2O_{10}$ ; diese Säure ist demnach Nitroalloxansäure:



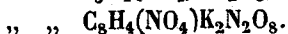
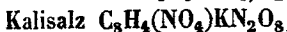
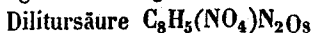
*Dilitursäure.* Schlieper giebt der wasserfreien Säure und ihren Salzen folgende Formeln:



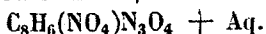

---

\*) Vergl. dies. Journ. LI. Bd.

Die Dilitursäure ist offenbar ein Nitrokörper. Für vorstehende Formeln gebe ich folgende:

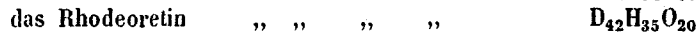
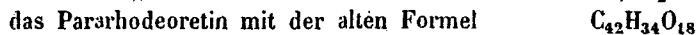
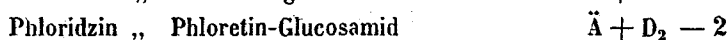
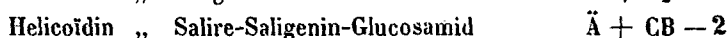
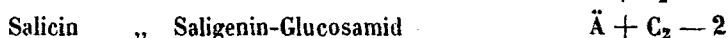


Das saure dilitursäure Ammoniak scheint kein Salz, sondern dilitursaures Diimid zu sein  $\ddot{\text{A}} + \text{B} - 2$ :

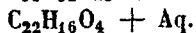
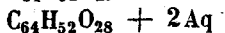
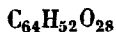


*Salicin, Rhodeoretin.* Gerhardt hat stets die alten Formeln des Salicins, des Saligenins, des Saligetins, des Phloridzins, des Phloretins u. s. w. angegriffen. Es hat sich jetzt gezeigt, dass alle diese Formeln nicht richtig sind: die neu aufgestellten Formeln sind meist die von Gerhardt vorgeschlagenen.

Wenn wir das Saliretin mit A, das Saligenin mit B, das Phloretin mit D bezeichnen, so haben wir folgende Formeln:



erhalten jedenfalls die Formeln:



Auf diese Weise ist das Rhodeoretinol homolog mit dem Saligenin und das Pararhodeoretin homolog mit dem Salicin, d. h. das Pararhodeoretin ist Rhodeoretinol-Glucosamid  $\ddot{\text{A}} + \text{R}_2 - 2$ . Unter dem Einfluss der Chlorwasserstoffsäure wandelt sich dieser Körper in der That in Krümelzucker und Rhodeoretinol um.

*Euchronsäure, Paraminsäure.* Ich habe schon früher angegeben, dass die Formel

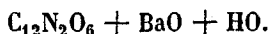


welche von Wöhler der Euchronsäure gegeben wurde, in



umgewandelt werden muss und dass die euchronsauren Salze Gemenge seien. Heinrich Schwartz hat diesen Gegenstand

von Neuem aufgenommen und die Formel von Wöhler adoptirt; er erkannte, dass die euchronsäuren Salze Gemenge sind, giebt jedoch dem Barytsalze die Formel:

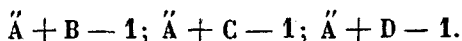


Ich behaupte aber nach wie vor, dass die Eucronsäure eine Amidsäure ist. Indem Schwartz diese Säure bei  $200^\circ$  trocknete, hat sich dieselbe zum Theil zersetzt und in Mellimid verwandelt. Sein Barytsalz scheint zu sein

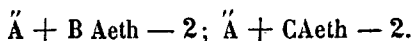


Was seine Paraminsäure ( $\text{C}_{24}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ ) betrifft, so glaube ich, dass dieselbe einfach Mellimid  $+ \frac{1}{4}$  Aq., überhaupt ein Imid ist, das wie die meisten Verbindungen dieser Art, sich mit Silber und Ammoniak zu verbinden fähig ist.

*Orcin, Lecanorin etc.* Gerhardt hat wiederholt erklärt, dass die für das Orcin, Lecanorin, Erythrin, den Erythromannit, die Erythrinsäure, die Orseillesäuren aufgestellten Formeln nicht genau sind. In der letzten Zeit haben Gerhardt und ich die wahre Zusammensetzung des Orcins ermittelt und einige der von Gerhardt vorgeschlagenen Correctionen sind als richtig anerkannt worden. Um die Natur dieser Verbindungen zu verstehen, ersetze ich zuerst die Formel des Pikro-Erythrins ( $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_{20}$ ) durch  $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_{10} + 3$  oder  $4$  Aq. und erinnere daran, dass es jetzt zwei homologe Orcine, und vielleicht auch noch ein drittes giebt. Wir wollen diese Orcine durch B, C, D ausdrücken und sie mit dem Methol, Aethol u. s. w. vergleichen. In diesem Falle entsprechen die Alpha-Orsellinsäure, Erythrinsäure und Everninsäure dem Carbomethyl und der Carboäthylsäure. Es sind dies die Carborcinsäuren A, B, C...

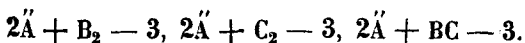


Das Lecanorin, das Pseuderythrin etc. sind gemischte Diamide; es sind dies die Aetholorcin-Carbamide A, B, C...



Die Alpha-Orsellinsäure, Gyrophorsäure, Everninsäure etc.

gehören einer neuen einbasischen Gruppe  $\approx 2\ddot{A} + B_2 - 3$  oder dem Dicarbondiorcin A, B, C an



Das Pikro-Erythrin ist das Orcin-Carbamid  $\ddot{A} + B_2 - 2$ .

## XXVII.

### Ueber neue Bildungsweisen der Bernsteinsäure durch Gährung.

Von

**Dessaigues.**

(*Compt. rend. XXX, 432.*)

Als ich die Umwandlung des rohen äpfelsauren Kalkes durch freiwillige Gährung in bernsteinsauren Kalk mittheilte hatte ich mir vorgenommen, dieser ersten Beobachtung die That- sachen zuzufügen, welche aus der Analogie hervorgehen muss- ten. Diese Untersuchung war schon ziemlich weit gediehen, als Liebig eine diesen Gegenstand betreffende Abhandlung veröf- fentlichte. Ich würde meine Arbeit aufgeben haben, wenn ich nicht einige Beobachtungen gemacht hätte, die von Liebig nicht angeführt worden sind.

Als Ferment wende ich rohes Casein an, menge damit die in Wasser gelöste oder darin suspendirte, dem Versuche zu unterwerfende Substanz und überlasse das Gemenge bei der ge- wöhnlichen Temperatur des Sommers drei Wochen oder einen Monat sich selbst. Meine Versuche erstreckten sich auf voll- kommen reinen neutralen äpfelsauren Kalk, auf sauren äpfelsau- ren Kalk, auf äpfelsaures Kali, asparaginsaures Kali und aspa- raginsauren Kalk, fumar- und maleinsauren Kalk und auf aconit- sauren Kalk, welcher letztere aus *Aconitum Napellus* darge- stellt worden war. Alle diese Salze wandeln sich unter dem Einflusse der Gährung des Caseins leicht in bernsteinsaure um. Asparagin geht unter diesen Bedingungen in asparaginsaures