

setzung einer Gewichtseinheit vor Kalkstein im Kalkofen absorbiert wird. Aeltere Versuche von Favre und Silbermann hatten den Werth 308° gegeben, welche Zahl etwa $\frac{1}{4}$ zu klein ist, aber auch durch eine unsichere Methode gemessen wurde.

Wenn man die Wärme bei der Bildung der wasserfreien kohlen-sauren Salze nach der Formel ($\overset{''}{R}, O_2, CO$) mit derjenigen der wasser-freien schwefelsauren Salze nach der Formel ($\overset{''}{R}, O_2, SO_2$) vergleicht, erhält man folgendes Resultat:

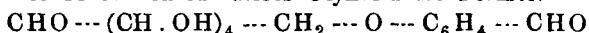
| $\overset{''}{R}$ | $(\overset{''}{R}, O_2, SO_2)$ | $(\overset{''}{R}, O_2, CO_2)$ | Differenz |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|
| K ₂ | 273560° | 250940° | 22620° |
| Na ₂ | 257510 | 242490 | 15020 |
| Ba | 266490 | 252770 | 13720 |
| Sr | 259820 | 251020 | 8800 |
| Ca | 248970 | 240660 | 8310 |
| Pb | 145130 | 139690 | 5440 |
| Ag ₂ | 96200 | 92770 | 3430 |
| Cd | 150210 | 151360 | —1150 |
| Mn | 178790 | 180690 | —1900 |

Die ungleiche Differenz deutet auf ein ungleiches Verhalten der beiden Radicale SO_2 und CO .

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, November 1879.

511. Hugo Schiff: Bildung mehrgliedriger Glykoside.

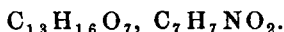
Von den Acetyl- und Anilinderivaten des Helicins ausgehend, habe ich vor 11 Jahren für dieses Glykosid die Formel:



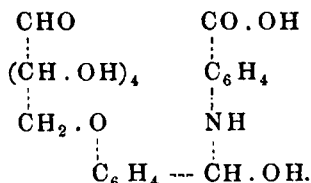
entwickelt. Dieselbe ist letzthin mittelst der von A. Michael (Compt. rend. 89, 355) ausgeführten Synthese des Helicins weiter bestätigt worden. Diese Synthese verleiht einigen Helicinderivaten ein besonderes Interesse, welche als dreigliedrige, in ihrer Constitution dem Phloridzin vergleichbare Glykoside aufgefasst werden können.

Amidobenzoësäure (1.3) löst sich mit Leichtigkeit in warmer, wässriger Helicinlösung. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse, welche sich beim Erwärmen leicht in Wasser löst. Ist die Lösung verdünnter, so setzen sich beim Erkalten glasartige Tropfen ab. Selbst beim langsamen Verdunsten der

Lösung über Schwefelsäure erhält man nichts anderes als jene glasartige, fluorescirende, farblose Substanz, welche schliesslich zu einer gelblichen, sehr leichten Masse austrocknet. Aber aus der concentrirten, alkoholischen Lösung krystallisirt die Verbindung in glänzenden, farblosen Blättchen, welche sich beim Trocknen an der Luft strohgelb färben und bei 142° schmelzen. Die Analyse sowohl der glasartigen als auch der krystallisirten Verbindung führte zur Formel:



Es sind also gleiche Moleküle von Helicin und Amidobenzoësäure ohne Wasseraustritt vereinigt, mit grosser Wahrscheinlichkeit in folgender Weise:



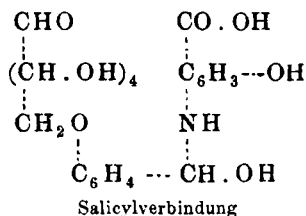
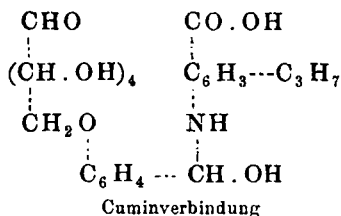
Mit Acetanhydrid erwärmt, entstehen die Acetylderivate der Constituenten, so dass es in dieser Weise nicht möglich war, die Existenz der fünften Gruppe ---CH.OH darzuthun. Wie das Phloridzin sich beim Erwärmen mit Säuren in Glykose, eine Oxysäure und ein Phenol zersetzt, so spaltet sich die hier beschriebene Verbindung unter jenen Verhältnissen in Glykose, eine Amidosäure und ein Aldehydphenol. Wir haben hier aber ein Beispiel von Spaltung in drei Verbindungen unter Aufnahme von nur einem Wassermolekül.

Ganz analoge, gut krystallisirende, dreigliedrige Glykoside habe ich mit Amidocuminsäure und mit Amidosalicylsäure erhalten. Die beiden Isomeren 1, 2, 3 und 1, 2, 5 der letzteren Säuren verhalten sich dabei in gleicher Weise. Helicin löst sich leicht in verdünnter Natronlauge. Löst man nun ein Molekül Helicin (284 cg) in 10 ccm Normalnatron und fügt die wässrige Lösung von einem Molekül (in Centigrammen) salzsauren Amidosäure zu, so scheidet sich, bei Amidosalicylsäure nach einiger Zeit, die neue Verbindung in kleinen Krystallen ab. Man presst sie aus und befreit sie, durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol, von wenig anhängendem Chlornatrium. Die Cuminsäureverbindung bleibt auch nach dem Trocknen farblos, während die Salicylverbindung sich schon in der Flüssigkeit gelb färbt und sich beim Trocknen röthet. Letztere ist in Wasser sehr viel löslicher als die beiden anderen Verbindungen und die Lösung giebt noch die violette Eisenreaction. Die Analyse ergab für

die Cuminverbindung: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7, \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2,$

die Salicylverbindung: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7, \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$

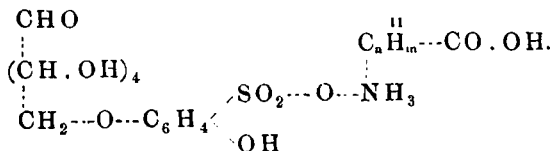
und ihre Constitutionen können dargestellt werden durch die Formeln:



Zur Darstellung diente Cuminsäure aus Kümmelöl und Amidosalicylsäure 1, 2, 5. — Mit Amidosäuren aus der Fettkörpergruppe (Glykochol, Leucin, Tyrosin, Asparagin) habe ich bis jetzt durch directe Vereinigung und ohne Anwendung von wasserentziehenden Mitteln derartige Verbindungen nicht erhalten können.

Diese Verbindungen gehören jetzt wohl zu den complicirteren, künstlich, darstellbaren chemischen Individuen. Die darin enthaltenen Atomgruppen entsprechen einer ganzen Reihe verschiedenartiger, chemischer Functionen; aber gerade wegen dieser Mannigfaltigkeit tritt keine derselben besonders hervor, wie das auch bei den complicirteren natürlichen Glykosiden, z. B. bei Phloridzin und Amygdalin, der Fall ist.

In indirecter Weise können Amidosäuren und Helcin auch durch schweflige Säure verbunden werden und in solche Verbindungen können auch Amidosäuren der Fettkörpergruppe eintreten. Schüttelt man eine mit schwefliger Säure gesättigte, wässrige Lösung von Amidobenzoëssäure, Glykochol, Leucin u. s. w. mit Helcin, so lösen sich unter Erwärmung sehr beträchtliche Mengen davon auf, so dass zuletzt eine dickflüssige Lösung erhalten wird. Im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, bleibt schliesslich ein klarer, dicker Syrup, welcher nach wochenlangem Stehen im Exsiccator anfängt weisse Punkte auszuscheiden, von welchen aus dann das Ganze sehr langsam zu einer undeutlich krystallinischen, weissen Masse erstarrt, welche sich in der geringsten Menge Wasser wieder klar löst und auch in Weingeist reichlich löslich ist. Diesen Verbindungen entspräche die Formel:



Aber bei dem wochenlangen Trocknen im Exsiccator verlieren die Verbindungen einen gewissen Antheil der schwefligen Säure und ergaben daher bei der Analyse zu viel Kohlenstoff und zu wenig

Schwefel. Gegen verdünnte Säure verhalten sich die Helicinbisulfite übrigens vollkommen wie die Verbindungen der Aldehyde mit alkalischen Bisulfiten.

Florenz, Istituto superiore.

512. V. Merz und G. Zetter: Ueber einige Derivate des Resorcins und Orcins.

(Eingegangen am 3. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist früher in vorläufiger Mittheilung¹⁾ erwähnt worden, dass das Amidodiimidoresorcin beim stärkeren Erhitzen mit Salzsäure in einen Körper übergehe, welcher die Zusammensetzungsverhältnisse des Benzotrioxychinons aufweist.

Das Bedürfniss nun, das Ausgangsmaterial zum Chinonkörper, die Styphninsäure, bequemer zu erhalten als bisher thunlich war, veranlasste Versuche, welche mitsammt analogen Versuchen über die Gewinnung von Trinitroorcin zuerst besprochen sein mögen.

Der Entdecker der Styphninsäure, Chevreuil, hat dieselbe bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fernambukholzextract erhalten; sie ist lange Zeit aus diesem Extract, ferner aus Sandel- Gelb- Sapanholzextract und zudem aus verschiedenen Schleim- und Gummiharzen dargestellt worden.

Wie Stenhouse²⁾ fand, geht das Resorcin durch concentrirte Salpetersäure in Trinitroresorcin über, und J. Schreder³⁾ hat gezeigt, dass diese Substanz und die Styphninsäure ein und derselbe Körper sind.

Die Ausbeute an Styphninsäure aus dem verschiedenen Pflanzenmaterial ist nicht gerade erheblich und dürfte daher, wo auf grössere Mengen der Säure abgesehen wird, zur Zeit nur noch das Resorcin in Betracht kommen.

Stenhouse giebt zwei verschiedene Methoden der Gewinnung des Trinitroresorcins und Trinitroorcins an, beschreibt indessen die Details der Darstellung nur für das Orcin: Bei dem einen Verfahren dient eine wässrige Lösung der beiden Phenole,⁴⁾ wogegen beim andern Verfahren⁵⁾ das Resorcin oder Orcin fein gepulvert in rauchende, gut abgekühlte Salpetersäure eingetragen, dann die Nitrirung durch tropfenweises Einfallen der Reactionsmasse in kalte conc. Schwefelsäure vollständig gemacht wird.

¹⁾ Th. Diehl und V. Merz, diese Berichte XI, 1229. Wegen Abreise des Hrn. Diehl von Zürich habe ich die Untersuchung mit Hrn. Zetter fortgesetzt. M.

²⁾ Chem. news 22, 98.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 244.

⁴⁾ Chem. news 23, 193.

⁵⁾ Ibid. 22, 98.