Organische Chemie.

Allgemeines. Classification.

Als die zweckmäfsigste Betrachtungsweise und Classification für alle organische Verbindungen betrachtet Gerhardt (1) die nach *Reihen*, wo jede Reihe Substanzen von ähnlicher Constitution einschliefst und die Glieder jeder Reihe sich durch Substitution von einander ableiten lassen. Die benachbarten Glieder solcher Reihen sind sich ähnlich; bei weit von einander abstehenden Gliedern derselben Reihe kann die Aehnlichkeit hinsichtlich vieler Eigenschaften mehr verwischt sein. Als die Typen der verschiedenen Reihen betrachtet Gerhardt (seine Schreibweise ändern wir für die hier gebrauchten Atomgewichte um) das Wasser H_2O_2 (2), den Wasserstoff H_2, den Chlorwasserstoff HCl, das Ammoniak NH_3 (3). Er schliefst seine Benennung der bisher gebräuchlicheren an, indem er den Wasserstoff als auf der positiven Seite stehend bezeichnet (was seinen Platz auf der Einen Seite des Reihensystems ausdrücken soll); Aethyl C_4H_5, Methyl C_2H_3 und ähnliche Atomengruppen geben durch Substitution an die Stelle von Wasserstoff auf derselben positiven Seite stehende Verbindungen, die den Typen sich ähnlich verhalten; Cyan C_2N, Acetyl $C_4H_3O_2$, Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ und ähnliche Atomen-

(1) In der S. 441 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 295 f. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 396.

Classification. gruppen geben unähnlichere, auf die entgegengesetzte, negative Seite zu setzende Verbindungen. Z. B.:

	Positive Seite	Intermediäre Verbb.	Negative Seite
Wasser: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Alkohol	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsäure
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Aether .	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Wasserfreie Essigsäure
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ Aethyl-Methyl-Aether	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Wasserfreie Essig-Benzoës.
	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Essigäther	. . . . .
Wasserstoff: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Aldehyd
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ Aethyl	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}$ Acetyl
	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}$ Aceton .	. . . . .
Chlorwasserstoff: $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloräthyl .	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloracetyl
Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Acetamid
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ Diäthylamin	. . . .	. . . . .
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ Triäthylamin	. . . .	. . . . .

Eine übersichtliche Darstellung von Gerhardt's System der organischen Chemie ist auch von Chiozza (1) gegeben worden.

Laurent (2) hat für eine grofse Zahl von Verbindungen angegeben, wie sie sich nach seinen Ansichten, mit zum Theil abgeänderten Formeln, an einander reihen und theoretisch von einander ableiten lassen. Seine Betrachtungen umfassen zunächst viele von der Harnsäure sich ableitende Verbindungen; ferner die unorganischen und organischen Verbindungen, welche er als Derivate einer als *Chlorosulfalsäure* bezeichneten Verbindung betrachtet (unter

(1) Arch. ph. nat. XX, 208. — (2) Compt. rend. XXXV, 629.

letzterer versteht er den Elementencomplex S_2O_6ClH, welchen er aus schwefliger Säure + Wasser, S_2O_6HH, durch Substitution von Chlor an die Stelle von Wasserstoff entstehend denkt), und als Derivate einer entsprechenden *Nitrosulfalsäure* ($S_2O_6(NO_4)H$; letztere glaubt er in den Krystallen der Schwefelsäure-Bleikammern zu finden); endlich die Verbindungen, welche er als Derivate einer als *Percarbonsäure* (Ueberkohlensäure) bezeichneten Verbindung $C_4O_{12}H_2$ betrachtet, die zu der Unterschwefelsäure $S_4O_{12}H_2$ in derselben Beziehung stehe, wie die Kohlensäure $C_2O_6H_2$ zu der schwefligen Säure $S_2O_6H_2$. Ein Auszug aus dieser Mittheilung läfst sich nicht wohl geben. Classification.

Gerhardt und Chancel (1) entwickeln in einer Untersuchung über die Producte der Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Substanzen die Ansicht, viele dieser Producte entsprechen anderen Verbindungen, in der Art, dafs die Atomengruppe S_2O_4 in den ersteren die Atomengruppe C_2O_2 in den letzteren ersetze. Sie geben folgende Zusammenstellung in dieser Art correspondirender Verbindungen:

C_2O_2 Kohlenoxyd.	S_2O_4 Schweflige Säure.
$C_2O_2 . O_2$ Wasserfreie Kohlensäure.	$S_2O_4 . O_2$ Wasserfreie Schwefelsäure.
$C_2O_2 . Cl_2$ *Chlorkohlenoxyd.*	$S_2O_4 . Cl_2$ *Chlorschwefelsäure.*
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . Cl$ Chlorbenzoyl.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . Cl$ neu entdeckt.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . H$ Benzoylwasserstoff.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . H$ unbekannt.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . C_{12}H_5$ Benzophenon.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . C_{12}H_5$ Sulfobenzid.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . NH_2$ Benzamid.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . NH_2$ neu entdeckt.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Benzoësäure.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Sulfobenzidsäure.
$C_2O_2 . O_2 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Salicylsäure.	$S_2O_4 . O_2 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Phenylschwefelsäure.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . NH_2 . O_2$ Anthranilsäure.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . NH_2 . O_2$ Sulfanilsäure.
$C_2O_2 . C_2O_2 . O_2 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Phtalsäure	$S_2O_4 . C_2O_2 . O_2 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Benzoëschwefelsäure.

Die dem Chlorbenzoyl entsprechende Verbindung $C_{12}H_5ClS_2O_4$ *(chlorure phénylsulfureux)* wird in erheblicher Menge erhalten durch Destillation eines sulfobenzids. Salzes mit einem schwachen Ueberschufs von Phosphoroxychlorid.

(1) Compt. rend. XXXV, 690; Arch. ph. nat. XXI, 240; Pharm. Centr. 1852, 904.

Classification. Sie ist eine farblose, das Licht stark brechende, ölartige Flüssigkeit von 1,378 spec. Gew. bei 23°, die an der Luft schwach raucht, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist, und constant bei 254° siedet; ihr Geruch erinnert an den des Bittermandelöls. Wasser wirkt kaum darauf ein, wird indefs dadurch sauer reagirend; fixe Alkalien verwandeln die Verbindung sogleich in sulfobenzids. Salz. Ammoniak wirkt heftig darauf ein unter Bildung der dem Benzamid entsprechenden Verbindung $C_{12}H_7NS_2O_4$ (des *Phenylsulfimids*), welche ein fester, in Wasser unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher Körper ist, und aus der heifsen ammoniakalischen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten werden kann.

Gerhardt und Chancel heben noch die Analogieen zwischen den oben zusammengestellten beiden Reihen von Verbindungen hervor; unter andern, dafs die Glieder der ersten Reihe zum Theil durch doppelte Wahlverwandtschaft in die entsprechenden der zweiten umgewandelt werden können, wie denn z. B. bei dem Auflösen von krystallisirtem Benzophenon in heifser rauchender Schwefelsäure sich reine Kohlensäure entwickele und Sulfobenzidsäure in der Flüssigkeit enthalten sei, welche durch die Lösung des zunächst sich bildenden Sulfobenzids in der Schwefelsäure entstehe. — Der Essigsäure als Methyl-Ameisensäure entspreche die Sulfmethylschwefelsäure; der Propionsäure als Aethyl-Ameisensäure die Sulfäthylschwefelsäure, und von einer jeden dieser Säuren leite sich auch eine Wasserstoff-, eine Chlorverbindung u. a. ab, die dazu in derselben Beziehung stehe, wie der Benzoylwasserstoff, das Chlorbenzoyl u. a. zur Benzoësäure. Diese Chlorverbindungen sind alle flüchtig, rauchen an der Luft, und können erhalten werden durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Salz der entsprechenden Säure. Die der Sulfäthylschwefelsäure entsprechende Chlorverbindung *(chlorure éthylsulfureux)* $C_4H_5ClS_2O_4$ ist eine farblose, schwach rauchende, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche

Flüssigkeit von 1,357 spec. Gew. bei 22°,5 und 171° Siedepunkt. — Gerhardt und Chancel wollen diese Untersuchungen fortsetzen, und wir werden dann den genaueren Bericht über einzelne Beobachtungen geben, die sie jetzt nur vorläufig und andeutend mittheilen.

Darstellung sauerstoffhaltiger Radicale.

Gerhardt (1) hatte vorausgesagt, man könne Verbindungen von der Zusammensetzung der s. g. sauerstoffhaltigen Radicale, welche sich zu den zugehörigen Säuren verhalten, wie das Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ zu der Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$, in der Art darstellen, dafs man die entsprechende Chlorverbindung auf die Verbindung, welche durch die Ersetzung von 1 Aeq. Wasserstoff in dem von der Säure sich ableitenden Aldehyd durch 1 Aeq. Metall entsteht, einwirken lasse; die Formeln der so sich bildenden Verbindungen sind nach ihm doppelt so grofs anzunehmen, als dies früher für die s. g. sauerstoffhaltigen Radicale geschah. — Chiozza (2) hat auf diese Art das *Cumyl* dargestellt, die Verbindung $C_{40}H_{22}O_4$ oder $C_{20}H_{11}O_2$, welche zu der Cuminsäure $C_{20}H_{12}O_4$ in der Beziehung steht, wie das Benzoyl zur Benzoësäure. Er bereitete die Verbindung $C_{20}H_{11}KO_2$ durch Erhitzen von Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$ mit Kalium in einem kleinen zugedeckten Platintiegel, Auspressen des Products zwischen Fliefspapier und Entfernen des unzersetzt gebliebenen Cuminols durch Stehenlassen im leeren Raume über concentrirter Schwefelsäure, welche den Dampf von Cuminol rasch absorbirt. Diese Verbindung $C_{20}H_{11}KO_2$ wurde nach dem Zusammenbringen mit Chlorcumyl $C_{20}H_{11}ClO_2$ bald flüssig, und es bildete sich eine homogene Mischung, die bei gelinder Temperaturerhöhung unter Abscheidung von Chlorkalium teigig wurde. Die Masse wurde mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlens. Kali und zuletzt mit Aether behandelt, die alles Cumyl in Lösung enthaltende ätherische Schichte zur Trockne gebracht und

(1) Compt. rend. XXXIV, 905; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 115. — (2) Compt. rend. XXXV, 225; Arch. ph. nat. XXI, 65; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 102; J. pr. Chem. LVII, 178.

Darstellung sauerstoffhaltiger Radicale.

der Rückstand von dem darin enthaltenen Wasser durch Erhitzen bis zur Dampfbildung befreit. Das zurückbleibende Cumyl (dessen Bildung nach dem Schema $C_{20}H_{11}KO_2 + C_{20}H_{11}ClO_2 = C_{40}H_{22}O_4 + KCl$ vor sich geht) ist ein dickes Oel, specifisch schwerer als Wasser, in der Kälte nur schwach, gelinde erwärmt angenehm an Geranien erinnernd riechend. Es entzündet sich nur schwierig und brennt mit rufsender Flamme; in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt es zu einer farblosen unkrystallinischen Masse; es löst sich ziemlich leicht in siedendem, sehr wenig in kaltem Alkohol; es kommt bei einer über 300° liegenden Temperatur ins Sieden, und zersetzt sich dabei zu Cuminsäure und anderen weniger Sauerstoff enthaltenden Producten, unter Hinterlassung eines schwarzen kohligen Rückstands. Bei gelindem Erhitzen des Cumyls mit wenig Kalihydrat bildet sich cumins. Salz und der Geruch des Cuminols tritt auf ($C_{40}H_{22}O_4 + KO, HO = KO, C_{20}H_{11}O_3 + C_{20}H_{12}O_2$). — Die Darstellung gemischter Radicale, z. B. Cumyl-Benzoyl $C_{20}H_{11}O_2, C_{14}H_5O_2$ oder Cumyl-Acetyl $C_{20}H_{11}O_2, C_4H_3O_2$, gelang nicht; es wurde im Wesentlichen bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl oder von Chloracetyl ($C_4H_3ClO_2$) auf die aus dem Cuminol sich ableitende Verbindung $C_{20}H_{11}KO_2$ nur Cumyl erhalten.

Gährung und Verwesung.

A. Müller (1) theilt über Zersetzungsproducte der Hefe durch Fäulnifs Folgendes mit. Unterhefe, die mit Weingeist stark angefeuchtet bei abgeschlossener Luft aufbewahrt wurde, zersetzte sich doch unter Gasentwickelung, unter Bildung von Concretionen, die neben etwas phosphors. Magnesia-Ammoniak vorzugsweise Tyrosin enthielten. Bei dem Faulen von gut gewaschener und durch Abtropfenlassen getrockneter Oberhefe, in einer geräumigen, gut verschlossenen Flasche und an einem kühlen Ort, hatten sich nach 3 Monaten viele, aus Tyrosin bestehende

(1) J. pr. Chem. LVII, 162. 447; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 259.

Kügelchen abgeschieden; in der nach dem Verdünnen durch Filtriren getrennten Flüssigkeit war Leucin und Milchsäure, und zwar die von Engelhardt (1) als *b* Milchsäure bezeichnete Modification enthalten. Gut gewaschene und durch Abtropfen getrocknete Unterhefe ging in einem offenen Gefäfs bei Sommerwärme bald in Fäulnifs über, und blieb, nach 8 Tagen in Flaschen verschlossen, eine braune dicke übelriechende Flüssigkeit, die nach 3 Monaten mit Wasser verdünnt nur wenig Tyrosin absetzte; in der filtrirten alkalischen Flüssigkeit waren Ammoniak, Tyrosin, Leucin und Buttersäure enthalten. Gährung und Verwesung.

Als eine Modification der Hefenpflanze oder eine von dieser sich ableitende Substanz betrachtet R. D. Thomson (2) die s. g. Essigmutter (*Ulvina aceti* oder *Mycoderma aceti*). Die von ihm untersuchte war bei dreimonatlichem Stehen einer Lösung von 12 Pfund reinen Zuckers in 2 Gallonen Wasser mit Hefe und einigen Brodkrumen entstanden, unter gleichzeitiger Umwandlung der Zuckerlösung in Essig. Die den Boden des Gefäfses bedeckende Essigmutter erschien unter dem Mikroscop als eine Aneinanderlagerung von Kugeln, welche denen des Hefenpilzes glichen, aber kleiner waren. Mit Wasser ausgewaschen und zwischen Fliefspapier geprefst enthielt die Masse 94,53 pC. Wasser, 5,13 organische Substanz, 0,34 Salze (hauptsächlich Alkalisalze, wenig phosphors. Kalk, etwas Chlorcalcium und schwefels. Kalk). Beim Digeriren der gelatinösen Masse mit caustischem Natron wurde eine albuminöse Substanz gelöst; was ungelöst blieb, zeigte das Verhalten der Cellulose. Die Essigmutter besitzt das Vermögen, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln, indefs nur in geringem Grade; am kräftigsten verwandelt sie Zuckerlösung in Essigsäure, wenn die Flüssigkeit der Luft eine grofse Oberfläche bietet und die Essigmutter

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 518. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 89; Dingl. pol. J. CXXVI, 57.

sich so in der Flüssigkeit befindet, dafs sie theilweise die Luft berührt.

Cyanverbindungen.

Rammelsberg (1) hat für das Doppelsalz von einfachchroms. Kali und Cyanquecksilber die von ihm schon früher (2) dafür aufgestellte und von Darby (3) bestätigte, von L. Gmelin aber für unwahrscheinlich gehaltene Formel $2\,(KO, CrO_3) + 3\,HgCy$ durch eine erneute Analyse aufser Zweifel gesetzt.

Nitroprussidverbindungen.

Z. Roussin (4) erwärmt zur Darstellung von Nitroprussidnatrium 1 Theil Blutlaugensalz mit 2 Theilen Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, auf dem Wasserbad, bis die Gasentwickelung aufhört, und sättigt sodann in der Wärme genau mit kohlens. Natron, wo sich ein ocherartiger Niederschlag abscheidet. Die Flüssigkeit wird verdampft, bis sich an ihrer Oberfläche weifse Krystalle zeigen und ein schwach ammoniakalischer Geruch auftritt, alsdann mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, aufgekocht und abfiltrirt. Das Filtrat liefert beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen regelmäfsige Prismen von Nitroprussidnatrium. Die aus der Mutterlauge gewonnenen, mit salpeters. Salzen gemengten Krystalle werden durch gleiche Behandlung mit schwachem Alkohol gereinigt.

A. Overbeck (5) übergiefst 4 Theile zerriebenes Blutlaugensalz auf einmal in einem Kolben mit $5\frac{1}{2}$ Theilen käuflicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, und erwärmt nach erfolgter Auflösung im Wasserbad, bis die Flüssigkeit mit Eisenoxydulsalz keinen blauen, sondern einen schmutzig-grünen Niederschlag giebt. Man läfst erkalten, wodurch sich viel Salpeter aus-

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 145; Pharm. Centr. 1852, 253; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 281. — (2) Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 420. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 417. — (4) J. chim. méd. [3] VIII, 321. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXII, 270; Pharm. Centr. 1853, 69.

scheidet, und concentrirt die grüne Mutterlauge wiederholt, so lange noch Salpeter auskrystallisirt. Alsdann neutralisirt man die erwärmte Flüssigkeit mit kohlens. Natron so lange, als ein rein blauer Niederschlag entsteht, und überläfst das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, wo man sogleich ein reines Präparat erhält. — Overbeck (1) hat ferner gefunden, dafs eine Auflösung von Nitroprussidnatrium im Sonnenlicht Stickoxydgas entwickele, woraus er schliefst, dafs das Salz nicht NO, sondern NO_2 enthalte. Auch das Verhalten der Nitroprussidverbindungen gegen Quecksilberoxyd spricht für diese Ansicht. Nitroprussidverbindungen.

Rammelsberg (2) fand an dem Nitroprussidnatrium rhombische Krystallform (3), das Verhältnifs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,7650 : 1 : 0,4115; $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 105°10′, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst = 135°16′, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 123°28′, aufserdem $\infty \bar{P} \infty$ und $\infty \breve{P} \infty$, und die Pyramide $2 \breve{P} 2$ in der Art hemiëdrisch auftretend, dafs die Eine Hälfte der Flächen (ein Tetraëder des rhombischen Systems bildend) grofs und glänzend, die andere bis zum Verschwinden klein sich zeigt.

Besnou (4) hat einige Versuche über das Verhalten von Oxydationsmitteln und von Säuren gegen Schwefelcyankalium angestellt. Er zeigt, dafs Wasserstoffhyperoxyd, Chlorwasser, verdünnte Salpetersäure, sowie auch Schwefel-, Phosphor-, Oxal-, Essig- und Salzsäure u. s. w. mit einer concentrirten Auflösung von Schwefelcyankalium eine rothe Färbung hervorbringen, welche beim Verdünnen oder Erhitzen der Flüssigkeit wieder verschwindet; im letzteren Fall entwickelt sich gleichzeitig ein farbloses (bisweilen rosenrothes) Gas, welches ein auf das Gefäfs gedecktes eisenfreies Papier nach einigen Stunden rosenroth oder lila färbt; die Färbung wird durch Alkalien zerstört und durch Schwefelcyanverbindungen.

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 110; Pharm. Centr. 1852, 941. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 107. — (3) Vgl. Miller's krystallographische Bestimmung im Jahresber. f. 1849, 296. — (4) J. pharm. [3] XXII, 161.

Schwefelcyanverbindungen.

Säuren wieder hergestellt. Das Gas verdichtet sich in einer Kältemischung zu einem schwach röthlich gefärbten, beim Verdünnen mit Wasser farblos werdenden Liquidum, welches lauch- oder mercaptanartig riecht und Eisenoxydsalze stark röthet. Vermischt man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit einer concentrirten Auflösung von saurem chroms. Kali und dann mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, so tritt eine violettblaue, der der Lackmustinctur ähnliche Färbung auf, die bei einem Ueberschufs von chroms. Salz grün ist. Jods. und überjods. Salze scheiden, mit einer Auflösung von Schwefelcyankalium gemischt, nach und nach Jod aus. Die beiden letzteren Reactionen will Besnou zur Unterscheidung von Schwefelblausäure und Meconsäure benützen, welche letztere (sowie auch Morphin) mit chroms. Kali und Schwefelsäure oder mit neutralen jods. Salzen keine Reaction gebe. — Die in einer Schwefelcyankaliumlösung durch Oxydationsmittel oder Säuren erzeugte rothe Färbung wird durch reducirend wirkende Körper zerstört, durch Salpetersäure aber wieder hervorgerufen. — Bringt man das aus Schwefelcyankalium mittelst Säuren sich entwickelnde Gas mit Papier in Berührung, auf welchem mit Dinte geschriebene Schrift durch Chlor zerstört und dann mit Ammoniak behandelt ist, so zeigt sich — aufser der oben erwähnten Rosa-Färbung — ein dunkleres Roth, das die ursprüngliche Schrift wieder lesbar macht.

In einem Aufsatz eines ungenannten Verfassers (1) wird schon angegeben, dafs lösliche Schwefelcyanmetalle auch mit ganz eisenfreier Salpetersäure in dem Fall eine rothe Färbung erzeugen, wenn nur eine Spur Untersalpetersäure vorhanden sei. Durch Erhitzen zum Sieden wird die Färbung zerstört. Reine Salpetersäure, salpetrige Säure oder Stickoxyd sollen die Färbung nicht hervorrufen, sofern durch Glühen von Salpeter erzeugtes salpetrigs. Kali, in einer Auflösung von Schwefelcyanammonium mit Essigsäure zersetzt,

(1) Pharm. J. Trans. XI, 305; J. Pharm. [3] XXI, 295; Pharm. Centr. 1852, 303.

die Flüssigkeit nicht im Innern, sondern nur an der Oberfläche färbe.

Besnou (1) hat in den von der Gasfabrikation herrührenden ammoniakalischen Flüssigkeiten einen Gehalt an Schwefelcyanammonium nachgewiesen, Mazade (2) einen solchen in käuflichem Ammoniak, das aus derartiger Flüssigkeit dargestellt war.

Gerhardt hat wichtige Untersuchungen über die Bildung und die Eigenschaften wasserfreier organischer Säuren angestellt. Wir geben hier die Resultate dieser Untersuchungen nach Gerhardt's 1853 veröffentlichter ausführlicherer Zusammenstellung (3); die meisten Resultate wurden schon 1852 durch vorläufige Mittheilungen (4) bekannt.

Säuren und dahin Gehöriges. Wasserfreie organische Säuren.

Als die wahre Formel des Wassers betrachtet er bekanntlich H_2O_2 (wenn wir seine Schreibweise der Formeln für die in diesen Jahresberichten gebräuchlichen Atomgewichte übersetzen), das Wasser selbst als eine zweibasische Säure, sofern in ihm 2 Atomgewichte Wasserstoff enthalten sind, welche durch Metall ersetzt werden können (5). Er bespricht zunächst, dafs die bis jetzt dargestellten wasserfreien Säuren fast alle solchen Säuren angehören, welche nach seiner Betrachtungsweise zweibasische sind (6), und findet die Ursache davon darin, dafs in diesen Säuren 2 Atomgewichte Wasserstoff in besonderer Gruppirung, als ersetzbarer Wasserstoff, enthalten sind, welche also, beim Erhitzen sich mit Sauerstoff verbindend, in der Form von Wasser H_2O_2 austreten können. Dafs die einbasischen Säuren nicht durch einfaches Austreten von Wasser zu wasserfreien Säuren werden können, ist nach ihm darin be-

(1) In der S. 439 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. XXXV, 803. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 285; Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 57. Dumas' Bericht: Compt. rend. XXXVI, 505; Pharm. Centr. 1853, 273. — (4) Compt. rend. XXXIV, 755. 902; Instit. 1852, 154; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 127; LXXXIII, 112; J. pr. Chem. LVI, 321; Pharm. Centr. 1852, 839; Chem. Soc. Qu. J. V, 127. 226. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 294. — (6) Vgl. daselbst.

Wasserfreie organische Säuren.

gründet, dafs in 1 Atomgewicht derselben nur 1 Atomgewicht ersetzbarer Wasserstoff enthalten ist, nicht genug, um sich mit Sauerstoff zu Wasser H_2O_2 zu vereinigen. Aber die Möglichkeit ist vorhanden, dafs Verbindungen existiren, welche 2 Atomgewichte einer einbasischen Säure *minus* H_2O_2 enthalten; Verbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung hinsichtlich des Atomgewichtsverhältnisses der Elemente der wasserfreien einbasischen Säure entsprächen, aber ein doppelt so grofses Atomgewicht hätten oder aus 2 Atomgewichten wasserfreier einbasischer Säure beständen. Verbindungen dieser Art stellte nun Gerhardt dar durch Einwirkung einer von einer Säure ableitbaren Chlorverbindung (des Chlorbenzoyls $C_{14}H_5ClO_2$ z. B.) auf ein Salz der Säure (benzoës. Natron $NaO, C_{14}H_5O_3$ z. B.), wo sich Chlormetall und wasserfreie Säure bilden ($NaO, C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_5ClO_2 = NaCl + C_{28}H_{10}O_6$); bei der Einwirkung der Chlorverbindung auf das Salz einer anderen Säure entsteht eine gemischte wasserfreie Säure (Chlorbenzoyl und zimmts. Natron geben Chlornatrium und wasserfreie Benzoësäure-Zimmtsäure; $C_{14}H_5ClO_2 + NaO, C_{18}H_7O_3 = NaCl + C_{14}H_5O_3, C_{18}H_7O_3$).

Es handelte sich also Behufs der Darstellung von wasserfreien organischen einbasischen Säuren darum, die entsprechenden Chlorverbindungen benutzen zu können. Für die Bereitung der letzteren hatte Cahours (1) in dem Phosphorchlorid PCl_5 ein Hülfsmittel kennen gelehrt: dieses auf mehrere organische Säuren einwirken zu lassen, und die entstehende gesuchte Chlorverbindung von dem zugleich gebildeten Phosphoroxychlorid durch Destillation zu trennen. Gerhardt findet dieses Verfahren vortheilhaft für die Darstellung derjenigen Chlorverbindungen, welche einen beträchtlich höheren Siedepunkt, als der des Phosphoroxychlorids ist (110°), haben; für flüchtigere Chlorverbindungen ist eine vollständige Trennung derselben vom Phos-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 532. 534. 535. 536. 538.

phoroxychlorid nicht auszuführen. Aufserdem ist die Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische Säuren nicht eine einfache Umsetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft, sondern eine Aufeinanderfolge von zwei Reactionen, wie die gleichzeitige Entwickelung von Chlorwasserstoff darthut; es scheint sich zuerst eine Verbindung von Chlorwasserstoff und der gesuchten Chlorverbindung zu bilden. Z. B. ist nach Gerhardt's Auffassung der Vorgang bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzoësäure (1) : Wasserfreie organische Säuren.

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = C_{14}H_6Cl_2O_2 + PO_2Cl_3$$
$$C_{14}H_6Cl_2O_2 = C_{14}H_5ClO_2 + HCl.$$

Eine einfache Umsetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft zeigt hingegen mit den Salzen der organischen Säuren das Phosphoroxychlorid PO_2Cl_3, von dem sich 1 Atomgewicht mit 3 Atomgew. eines Salzes einer einbasischen organischen Säure (benzoës. Natron z. B.) geradezu zu phosphors. Salz und der gesuchten Chlorverbindung (Chlorbenzoyl z. B.) umsetzt ($PO_2Cl_3 + 3\,[NaO, C_{14}H_5O_3] = 3\,NaO, PO_5 + 3\,C_{14}H_5ClO_2$); bei überschüssigem Salz der organischen Säure wirkt die Chlorverbindung natürlich auf dieses ein, und bildet nach dem oben (S. 442) Angegebenen wasserfreie Säure. Bei der von Wurtz (2) angegebenen Darstellungsweise des Phosphoroxychlorids, durch Einwirkung von Wasserdampf auf Phosphorchlorid PCl_5, erleidet man einen Verlust durch Bildung von Phosphorsäure, die sich nicht vermeiden läfst; Gerhardt empfiehlt, das Phosphorchlorid mit seinem halben Gewicht an vollkommen getrockneter Oxalsäure (das Krystallisationswasser derselben mufs vollständig ausgetrieben sein) zu destilliren, wo Phosphoroxychlorid das einzige flüssige Destillationsproduct ist ($PCl_5 + 2\,C_2HO_4 = PO_2Cl_3 + 2\,HCl + 2\,CO + 2\,CO_2$). Schädliche Einwirkung auf die Respirationsorgane ist bei der Darstellung des Phosphoroxychlorids fast nicht zu vermeiden. — Auch bei Einwirkung von Phosphorchlorid PCl_3

(1) Vgl. Cahours, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 532 f. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 364.

Wasserfreie organische Säuren.

auf Salze organischer Säuren bilden sich von diesen sich ableitende Chlorverbindungen, die indefs schwieriger rein zu erhalten sind.

Mittelst des Phosphoroxychlorids stellte Gerhardt mehrere neue Chlorverbindungen dar, die zu organischen Säuren in derselben Beziehung stehen, wie Chlorbenzoyl zur Benzoësäure. — Das *Chloracetyl* (1) $C_4H_3ClO_2$ erhielt er durch Einwirkung von tropfenweise zufliefsendem Phosphoroxychlorid zu geschmolzenem essigs. Kali; bei lebhafter Einwirkung und beträchtlicher Wärmeentwickelung destillirt es, ohne Anwendung äufserer Wärme, in die kaltgehaltene Vorlage über; es wird durch Rectification über essigs. Kali (ein Verlust durch Bildung von wasserfreier Essigsäure tritt hierbei stets ein) von Phosphoroxychlorid befreit, und dann für sich destillirt und das bei 55° Uebergehende für sich aufgefangen. So dargestellt ist es eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,125 spec. Gew. bei 11°, bei 55° siedend, an feuchter Luft schwach rauchend, erstickend, an Essigsäure und Chlorwasserstoff erinnernd riechend; sein Dampf greift die Augen und Lungen stark an; seine Dampfdichte wurde = 2,87 gefunden, 2,72 berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume. In Berührung mit Wasser wird es unter lebhafter Einwirkung, die selbst explosionsartig sein kann, zu Essigsäure und Salzsäure ($C_4H_3ClO_2 + 2\,HO = C_4H_4O_4 + ClH$). — Ammoniak und Anilin wirken lebhaft darauf ein; letzteres bildet damit *Acetanilid* $C_{16}H_9NO_2$, welches auch bei Einwirkung von wasserfreier Essigsäure auf Anilin entsteht. Jeder Tropfen Chloracetyl, welcher in Anilin fällt, bringt Zischen hervor; die Mischung wird beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche nach Ausziehen des salz. Anilins mit kaltem Wasser aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Das Acetanilid bildet prächtige farblose Krystallblätter, die in kaltem Wasser wenig löslich,

(1) Unter Acetyl versteht Gerhardt die Verbindung $C_8H_6O_4 = 2\,C_4H_3O_2$.

in heifsem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich löslich sind; es schmilzt bei 112°, erstarrt krystallinisch, läfst sich unverändert destilliren. Siedende Kalilösung wirkt darauf kaum ein; schmelzendes Aetzkali entwickelt daraus Anilin. — Bei schwachem Erwärmen des Chloracetyls mit Zink in einer verschlossenen Röhre wird das Metall lebhaft angegriffen, und es bildet sich eine braune theerartige Substanz; Wasser scheidet aus letzterer braune, beim Erwärmen pechartig zusammenklebende Flocken ab, unter Entwickelung eines eigenthümlichen ätherartigen Geruchs, und Chlorzink ist in der Lösung enthalten. Bei Einwirkung von Chloracetyl auf Schwefelblei geht eine farblose, unangenehm nach Katzenharn riechende Flüssigkeit über, welche vielleicht Schwefelacetyl ist. Wasserfreie organische Säuren.

Zur Darstellung von *Chlorbutyryl* $C_8H_7ClO_2$ setzt man 2 Th. gut getrocknetes butters. Natron allmälig zu 1 Th. Phosphoroxychlorid, unterwirft das Gemenge der Destillation, und rectificirt das Destillat über sehr wenig butters. Natron bei möglichst niedriger Temperatur. Das Chlorbutyryl ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, nach Buttersäure und Chlorwasserstoff riechend, bei 95° ohne Zersetzung siedend; mit Wasser zersetzt es sich, unter weniger lebhafter Einwirkung als das Chloracetyl, zu Buttersäure und Salzsäure. — Mit Anilin giebt es unter lebhafter Einwirkung und gleichzeitiger Bildung von Salzsäure *Butyranilid* $C_{20}H_{13}NO_2$, welches auch bei der Einwirkung wasserfreier Buttersäure auf Anilin sich bildet; nach Entfernung des überschüssigen Anilins mit salzsäurehaltigem Wasser bleibt ein Oel, welches manchmal tagelang flüssig bleibt, aber beim Schütteln erstarrt; aus der Lösung desselben in siedendem schwachem Weingeist krystallisirt das Butyranilid in perlmutterglänzenden Blättern, die bei etwa 90° schmelzen, ohne Zersetzung flüchtig sind, sich in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht lösen, und sich gegen Kali ganz so wie das Acetanilid verhalten.

Wasserfreie organische Säuren.

Werden äquivalente Gewichtsmengen getrocknetes benzoës. Natron und Chlorbenzoyl auf 130° erwärmt, so entsteht eine klare Lösung, und bei einigen Graden über 130° scheidet sich Chlornatrium ab; die erkaltete Masse hinterläfst nach dem Auswaschen mit Wasser und mit Lösung von kohlens. Natron reine *wasserfreie Benzoësäure* $C_{28}H_{10}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_3 \\ C_{14}H_5O_3 \end{matrix}\right\}$. Sehr rasch läfst sich diese Substanz darstellen durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf ein ungefähr gleiches Gewicht entwässertes neutrales oxals. Kali; beim Erwärmen der Mischung unter fortwährendem Umschwenken verschwindet der Geruch nach Chlorbenzoyl, und es bilden sich Chlorkalium, das aus der erkalteten Masse durch kaltes Wasser ausgezogen wird, und wasserfreie Benzoësäure ($2\,[KO,\ C_2O_3] + 2\,C_{14}H_5ClO_2 = 2\,KCl + C_{28}H_{10}O_6 + 2\,CO + 2\,CO_2$). Die vortheilhafteste Darstellung beruht auf der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf überschüssiges (etwas mehr als die 5fache Menge) benzoës. Natron (vgl. S. 443); man setzt das erstere dem letzteren, fein gepulverten Salz unter fortwährendem Umrühren allmälig zu, erwärmt auf 150°, bis der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist, und wascht dann das Product mit kaltem, mit etwas kohlens. Natron oder Aetzammoniak versetzten Wasser. Zur Reinigung der wasserfreien Benzoësäure kann man sie aus Alkohol umkrystallisiren; bei dem Erkalten der siedend gesättigten Lösung scheidet sie sich ölartig ab und erstarrt dann allmälig zu farblosen schiefen Prismen (möglichst wenig Alkohol ist anzuwenden, weil bei längerer Einwirkung von Alkohol auf die gelöst bleibende wasserfreie Benzoësäure sich Benzoëäther bildet). Gröfsere Mengen reinigt man besser durch Destillation; sie destillirt unverändert bei etwa 310°, und geht als farbloses Oel über, welches zu spitzen Rhomben oder nadelförmigen Prismen erstarrt (diese riechen schwach nach bitteren Mandeln, durch Beimischung einer Spur eines Zersetzungsproducts). Auch durch Schmelzen, theilweises Erstarrenlassen

Wasserfreie organische Säuren.

und Abgiefsen des noch Flüssigen kann man die wasserfreie Benzoësäure in deutlichen Krystallen erhalten. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und in Aether; die frisch bereiteten Lösungen reagiren neutral. Sie schmilzt bei 42°; unter Wasser geschmolzen bleibt sie, auch beim Bewegen, lange flüssig. Durch siedendes Wasser wird sie langsam zu gewöhnlicher (gewässerter) Benzoësäure, rascher durch ätzende Alkalien. Ammoniak wirkt in der Kälte nicht auf sie ein; bei dem Erhitzen tritt Lösung ein, und beim Erkalten der concentrirten Lösung scheiden sich Krystalle von Benzamid aus, während viel benzoës. Ammoniak gelöst bleibt. Auch Anilin löst die wasserfreie Benzoësäure erst bei Erwärmung; es entwickelt sich dann Wasser und das Product erstarrt beim Erkalten zu prächtigen Krystallblättern von *Benzanilid* $C_{26}H_{11}NO_2$, welche Verbindung Gerhardt schon früher (1) durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Anilin erhalten hatte.

Wasserfreie Zimmtsäure $C_{36}H_{14}O_6 = \left\{\begin{matrix}C_{18}H_7O_3\\C_{18}H_7O_3\end{matrix}\right\}$ wird in derselben Weise wie die wasserfreie Benzoësäure erhalten, am besten durch Einwirkung von 1 Theil Phosphoroxychlorid auf 6 Theile gut getrocknetes zimmts. Natron. Sie scheidet sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung als weifses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver ab; sie ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, und löst sich auch in siedendem Alkohol nur wenig; sie schmilzt bei 127°; durch siedendes Wasser wird sie zu sauer reagirender gewöhnlicher Zimmtsäure.

Wasserfreie Cuminsäure $C_{40}H_{22}O_6 = \left\{\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_3\\C_{20}H_{11}O_3\end{matrix}\right\}$ erhält man in derselben Weise wie wasserfreie Benzoësäure-Cuminsäure (S. 448), bei Anwendung gleicher Theile cumins. Natrons und Chlorcumyls, welches letztere nach Cahours' Verfahren (2) bereitet wird; aus dem syrupdicken Product

(1) J. pharm. [3] IX, 412; Berzelius' Jahresber. XXVII, 363. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 534.

Wasserfreie organische Säuren.

zieht man, nach Entfernung des Chlornatriums durch heifses Wasser, die wasserfreie Cuminsäure durch Aether aus; bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich noch etwas Chlornatrium ab, wefshalb der Rückstand nochmals mit Aether behandelt und das Filtrat zur Trockne gebracht wird. Die hier als Rückstand bleibende wasserfreie Cuminsäure ist ein dickes, farbloses oder wenig gefärbtes, geschmackloses, schwach nach den Aethern fetter Säuren riechendes Oel, in welchem sich sehr langsam glänzende rhombische Kryställchen bilden. An feuchter Luft wird sie allmälig zu Krystallen von gewöhnlicher (gewässerter) Cuminsäure. In wässerigem Ammoniak zertheilt wird sie allmälig zu festem *Cuminamid* $C_{20}H_{13}NO_2$, welches früher von Field (1) in anderer Weise dargestellt worden war.

Wasserfreie Benzoësäure-Cuminsäure (Cuminsäure-Benzoësäure) $C_{34}H_{16}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_3 \\ C_{20}H_{11}O_3 \end{matrix}\right\}$ bildet sich bei Einwirkung von 15 Theilen Chlorbenzoyl auf 20 Theile getrocknetes cumins. Natron; die Erwärmung bei der Einwirkung ist hinreichend, das Gemenge flüssig zu machen; bei weiterem Erhitzen, bis der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist, bleibt eine nach dem Erkalten syrupdicke, kaum gefärbte Masse, aus welcher man durch schwaches Erwärmen mit Wasser das Chlornatrium auszieht; aus dem rückständigen dicken Oel zieht man nach dem Waschen mit Lösung von kohlens. Natron und mit Wasser die wasserfreie Benzoësäure-Cuminsäure mit alkoholfreiem Aether aus, und verjagt das Lösungsmittel und Feuchtigkeit durch gelindes Erwärmen. Die wasserfreie Benzoësäure-Cuminsäure ist ein dickflüssiges, fast farbloses, geruchloses Oel von 1,115 spec. Gew. bei 23°, welches in einem offenen Gefäfse erwärmt sich unzersetzt zu verflüchtigen scheint, bei der Destillation aber zersetzt wird (eine butterartige, sauer reagirende Masse condensirt sich); im feuchten Zu-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 588.

stand aufbewahrt wird sie allmälig sauer reagirend, durch Alkalien wird sie zu benzoës. und cumins. Salz. — Wie die vorhergehende Verbindung wird auch die *wasserfreie Benzoësäure-Zimmtsäure* $C_{32}H_{12}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_3 \\ C_{18}H_7O_3 \end{matrix}\right\}$ dargestellt (aus 7 Theilen Chlorbenzoyl und 10 Theilen getrocknetem zimmts. Natron); sie ist ein der vorhergehenden Verbindung ähnliches und sich entsprechend verhaltendes Oel von 1,184 spec. Gew. bei 23°; bei der Destillation desselben geht neben einer sauren Substanz ein nach Cinnamen riechendes Oel über, in welchem sich allmälig Krystalle von wasserfreier Benzoësäure bilden. Wasserfreie organische Säuren.

Wasserfreie Essigsäure-Benzoësäure $C_{18}H_8O_6 = \left\{\begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ C_{14}H_5O_3 \end{matrix}\right\}$ bildet sich bei Einwirkung von Chloracetyl (S. 444) auf getrocknetes benzoës. Natron; es wird hierbei so viel Wärme frei, dafs es unnöthig ist, zu erhitzen. Das syrupartige Product giebt nach dem Waschen mit Wasser und mit Lösung von kohlens. Natron die Doppelsäure als ein neutrales, angenehm nach spanischem Wein riechendes Oel, welches specifisch schwerer ist als Wasser. Sie läfst sich durch Lösen in Aether und Verdunsten des Lösungsmittels reinigen; durch siedendes Wasser wird sie allmälig sauer reagirend, durch caustische und selbst durch kohlens. Alkalien schnell zu essigs. und benzoës. Salz. Bei der Destillation beginnt sie bei 150° zu sieden; unter fortwährendem Steigen des Siedepunkts destillirt wasserfreie Essigsäure über und bei 280° bleibt ein braungefärbter Rückstand von wasserfreier Benzoësäure. — *Wasserfreie Essigsäure-Cuminsäure* $C_{24}H_{14}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ C_{20}H_{11}O_3 \end{matrix}\right\}$ wird in derselben Weise aus Chloracetyl und cumins. Natron dargestellt; in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten ist sie der vorhergehenden Verbindung ähnlich; ebenso auch die *wasserfreie Essigsäure-Zimmtsäure*, die sich bei Einwirkung von Chloracetyl auf zimmts. Natron bildet, aber wenig beständig ist, so dafs

Wasserfreie organische Säuren.

sie schon beim Waschen mit einer Lösung von kohlens. Natron Zersetzung erleidet.

Wasserfreie Essigsäure $C_8H_6O_6 = \left\{\begin{matrix}C_4H_3O_3\\C_4H_3O_3\end{matrix}\right\}$, die bei dem Erhitzen von Essigsäure-Benzoësäure bis auf 150° übergeht, entsteht auch bei dem Erhitzen von (tropfenweise zutretendem) Chlorbenzoyl mit überschüssigem essigs. Natron. Auch in diesem Falle bildet sich zuerst Essigsäure-Benzoësäure, die dann zu übergehender wasserfreier Essigsäure und den Zersetzungsproducten der zurückbleibenden wasserfreien Benzoësäure wird :

$$KO, C_4H_3O_3 + C_{14}H_5ClO_2 = KCl + C_4H_3O_3,C_{14}H_5O_3.$$
$$2\,(C_4H_3O_3,C_{14}H_5O_3) = C_8H_6O_6 + C_{28}H_{10}O_6.$$

In dem Rückstand ist, als Zersetzungsproduct der wasserfreien Benzoësäure durch das überschüssige essigs. Kali, saures benzoës. Kali enthalten; bei dem Zertheilen des Rückstands in Wasser erhält man eine unlösliche oder wenig lösliche Masse, die nach dem Waschen und Trocknen aus vielem siedendem Alkohol umkrystallisirt farblose, perlmutterglänzende, sauer reagirende, in kaltem Wasser wenig, in alkalischen Flüssigkeiten leicht lösliche Krystallblätter von *saurem benzoës. Kali*, $KO, C_{14}H_5O_3 + HO, C_{14}H_5O_3$ giebt. — Für die Darstellung gröfserer Mengen wasserfreier Essigsäure läfst man besser rohes Phosphoroxychlorid, wie es bei der Darstellung des Chlorbenzoyls aus Benzoësäure und Phosphorchlorid PCl_5 nach Cahours' (1) Verfahren als Nebenproduct erhalten wird, tropfenweise zu geschmolzenem essigs. Kali treten, und das zuerst, ohne äufsere Erwärmung Uebergehende wiederholt auf essigs. Kali einwirken (bei diesen Rectificationen mufs stark erhitzt werden, da die wasserfreie Essigsäure mit essigs. Kali eine nur bei hoher Temperatur sich zersetzende Verbindung eingeht); zuletzt rectificirt man das Product für sich, mit Beseitigung des vor 137,5° Uebergehenden. (Aus 400 Grm.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 532.

essigs. Kali und 150 Grm. rohem Phosphoroxychlorid erhielt Gerhardt so etwa 100 Grm. wasserfreie Essigsäure.) Auch bei tropfenweisem Zutritt von Phosphorchlorid PCl_3 zu der doppelten Menge geschmolzenen essigs. Kalis destillirt, im Anfang schon ohne äufsere Erwärmung, wasserfreie Essigsäure über, die sich durch Rectification über essigs. Kali reinigen läfst. Die wasserfreie Essigsäure ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die aufserordentlich stark, an wasserfreie Essigsäure und zugleich an Weifsdorn-Blüthen erinnernd, riecht; ihr spec. Gew. ist 1,073 bei 20°,5, ihr Siedepunkt constant bei 137°,5 bei 750^{mm} Barometerstand (ihr Dampf greift die Augen stark an), ihre Dampfdichte nach dem Versuch = 3,47, nach der Berechnung für eine Condensation auf 4 Volume = 3,52. An feuchter Luft wird sie sauer reagirend. Mit Wasser mischt sie sich zuerst nicht; beim Umschütteln oder Erwärmen löst sie sich darin allmälig. In Berührung mit Anilin wird sie unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu *Acetanilid* $C_{16}H_9NO_2$ (vgl. S. 444), welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt (bei Anwendung eines geringen Ueberschusses der wasserfreien Säure bildet sich kein Anilinsalz). — *Rauchende* Schwefelsäure erhitzt sich mit wasserfreier Essigsäure; es entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich eine gepaarte Verbindung, deren Bleisalz gummiartig ist. — Beim Zusammenbringen von Kalium und wasserfreier Essigsäure tritt lebhafte Einwirkung ein; das bei allmäligem Eintragen von Kalium sich entwickelnde Gas entzündet sich nicht, und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit zu einer aus Nadeln bestehenden Masse; zugleich bildet sich eine angenehm ätherartig riechende Substanz. Die nadelförmige Verbindung, *essigs. Kali mit wasserfreier Essigsäure*, $2\,(KO, C_4H_3O_3) + C_8H_6O_6$, bildet sich auch bei dem Auflösen von geschmolzenem essigs. Kali in siedender wasserfreier Essigsäure; bei dem Erkalten krystallisiren farblose Nadeln, die leichtlöslich in Wasser sind, doch weniger leicht zerfliefsen als einfach-essigs. Kali; beim Er-

Wasserfreie organische Säuren.

Wasserfreie organische Säuren.

hitzen der trockenen Verbindung verflüchtigt sich wasserfreie Essigsäure. — Fein granulirtes Zink wirkt auch bei 100° nur langsam auf die wasserfreie Essigsäure ein; es entwickelt sich Wasserstoffgas mit den Dämpfen der eben erwähnten ätherartig riechenden Substanz, und ein lösliches Zinksalz scheidet sich in mikroscopischen Krystallen ab.

Wasserfreie Ameisensäure liefs sich nicht darstellen. Chlorbenzoyl wirkt auf entwässertes ameisens. Natron in der Kälte fast gar nicht ein; bei schwachem Erwärmen entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, und gewöhnliche Benzoësäure, die theilweise sublimirt, und Chlornatrium bilden sich ($NaO, C_2HO_3 + C_{14}H_5ClO_2 = NaCl + C_{14}H_6O_4 + 2\,CO$), welcher Rückstand indessen stark nach Ameisensäure riecht. Auch bei gelindem Erhitzen von wasserfreier Benzoësäure mit ameisens. Natron sublimirt gewöhnliche Benzoësäure unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlenoxydgas; das Gemenge riecht gleichfalls stark nach Ameisensäure.

Wasserfreie Buttersäure $C_{16}H_{14}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_8H_7O_3 \\ C_8H_7O_3 \end{matrix}\right\}$ wird leicht erhalten durch Einwirkung von 2 Theilen Phosphoroxychlorid auf 4 Theile getrocknetes butters. Natron, wobei man wie bei der Darstellung der wasserfreien Essigsäure verfährt. Das Product wird überdestillirt, das Destillat über butters. Natron und dann für sich rectificirt, bei welcher letztern Rectification nur das bei 190° Uebergehende aufgesammelt wird (das bei niedrigerer Temperatur Uebergehende enthält gewöhnliche Buttersäure). Auch durch Destillation einer Mischung von 5 Theilen Chlorbenzoyl und 8 Theilen getrockneten butters. Natrons erhält man wasserfreie Buttersäure, die in der eben angegebenen Weise gereinigt wird. Die wasserfreie Buttersäure ist eine farblose, leicht-bewegliche, das Licht stark brechende, bei ungefähr 190° siedende Flüssigkeit von 0,978 spec. Gew. bei 12°,5 und starkem, an den des Buttersäureäthers erinnerndem Geruch; die Dampfdichte wurde = 5,38 gefunden, sie berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume = 5,44.

Durch feuchte Luft wird die wasserfreie Buttersäure allmälig zu gewöhnlicher (gewässerter); mit Wasser mischt sie sich nicht sogleich. Mit Anilin bildet sie unter Wärmeentwicklung *Butyranilid* (vgl. S. 445). Wasserfreie organische Säuren.

Die *wasserfreie Valeriansäure* stellte Chiozza (1) nach Gerhardt's Verfahren dar, durch Einwirkung von 1 Theil Phosphoroxychlorid auf 6 Theile valerians. Kali (durch Eindampfen der alkoholischen Lösung und Schmelzen des Rückstands rein erhalten); das Einwirkungsproduct, ein dickes Oel, giebt nach dem Behandeln mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlens. Natron und dann mit Aether eine ätherische Lösung, die bei dem Verdunsten die wasserfreie Valeriansäure hinterläfst. Diese ist ein farbloses, ziemlich bewegliches Oel, specifisch leichter als Wasser; sie siedet ohne Zersetzung bei etwa 215°. Frisch bereitet riecht sie schwach und nicht unangenehm; zwischen den Händen zerrieben ertheilt sie diesen einen anhaltenden Geruch nach gewöhnlicher Valeriansäure. Ihr Dampf greift die Augen an und reizt zum Husten. Durch siedendes Wasser wird sie langsam, durch Alkalien rasch zu gewöhnlicher Valeriansäure. Mit Anilin zusammengebracht wird sie zu *Valeranilid* $C_{22}H_{15}NO_2$, welches in glänzenden rectangulären Blättern krystallisirt, bei 115° schmilzt, bei 220° grofsentheils unverändert überdestillirt, in siedendem Wasser zu klaren Tropfen schmilzt, sich aber darin nur wenig löst, in Alkohol und in Aether leicht löslich ist (bei dem Erkalten der Lösung in siedendem verdünntem Weingeist scheidet es sich manchmal in öligen Tropfen ab, die lange Zeit flüssig bleiben, bei Bewegung des Gefäfses aber sogleich erstarren); concentrirtes siedendes wässeriges Kali wirkt nur schwierig darauf ein, schmelzendes Aetzkali entwickelt daraus Anilin. — Chiozza erhielt auch *wasserfreie Valeriansäure-Benzoësäure* $C_{24}H_{14}O_6 = \left\{\begin{matrix}C_{10}H_9O_3\\C_{14}H_5O_3\end{matrix}\right\}$ durch Ein-

(1) Compt. rend. XXXV, 568; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 106; J. pr. Chem. LVIII, 23; Chem. Gaz. 1853, 52.

Wasserfreie organische Säuren.

wirkung von Chlorbenzoyl auf valerians. Kali, als eine neutrale ölartige Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als Wasser, deren Geruch dem der wasserfreien Valeriansäure ähnlich ist, deren Dampf beifsend wirkt und zu Thränen reizt; sie zerfällt bei der Destillation zu wasserfreier Benzoësäure und wasserfreier Valeriansäure; mit alkalischen Flüssigkeiten bildet sie benzoës. und valerians. Salz.

Chiozza (1) enthielt ferner *wasserfreie Caprylsäure* $C_{32}H_{30}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_{16}H_{15}O_3 \\ H_{16}C_{15}O_3 \end{matrix}\right\}$, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf capryls. Baryt, welcher nach Fehling's Methode (2) aus Cocosnufsöl dargestellt war. Die Einwirkung findet unter schwacher Wärmeentwickelung statt, und aus der entstehenden teigigen Masse läfst sich die wasserfreie Caprylsäure durch alkoholfreien Aether leicht ausziehen; die ätherische Lösung wird mit einer schwachen Lösung von caustischem Kali behandelt, und nach dem Trocknen durch Chlorcalcium im Wasserbade abgedampft. Die so erhaltene wasserfreie Caprylsäure ist eine farblose, leicht bewegliche, sich fettig anfühlende ölartige Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser, ekelhaft, an den Geruch der Früchte des Johannisbrodbaums erinnernd riechend; erhitzt giebt sie Dämpfe, welche die Kehle reizen und aromatischer riechen als die kalte Flüssigkeit; in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gesteht sie zu einer weifsen Masse von mikroscopisch-krystallinischer Textur, die bei einigen Graden unter 0° wieder flüssig wird. Sie siedet bei etwa 280°; der Siedepunkt steigt auf 290° bei dunkler Färbung und Zersetzung des Rückstandes. Siedendes Wasser wirkt auf sie nicht ein; bei längerem Verweilen an feuchter Luft wird sie theilweise zu gewöhnlicher (gewässerter) Caprylsäure; mit Kalilösung bildet sie beim Erhitzen capryls. Kali. Mit Anilin erwärmt sie sich schwach, und die Mi-

(1) Compt. rend. XXXV, 865; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 229; J. pr. Chem. LVIII, 219; Pharm. Centr. 1853, 41. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIII, 390; Berzelius' Jahresber. XXVI, 619.

schung wird nach einigen Tagen zu einer butterartigen Masse, aus welcher indefs das *Caprylanilid* nicht rein erhalten werden konnte. — *Wasserfreie Pelargonsäure* $C_{36}H_{34}O_6 = \left\{\begin{matrix}C_{18}H_{17}O_3\\C_{18}H_{17}O_3\end{matrix}\right\}$ wurde ebenso dargestellt; sie ist ein farbloses Oel, specifisch leichter als Wasser; sie riecht in der Kälte schwach und an ranzige Butter erinnernd, in siedendem Wasser giebt sie aromatisch, schwach weinartig riechende Dämpfe (für sich auf Glas erhitzt verbreitet sie stechende, nach verbranntem Fett riechende Dämpfe). Bei 0° gesteht sie zu einer Masse feiner Nadeln, die bei + 5° wieder schmelzen; durch siedendes Wasser wird sie nicht verändert. — Auch die *wasserfreie Pelargonsäure-Benzoësäure* $C_{32}H_{22}O_6 = \left\{\begin{matrix}C_{18}H_{17}O_3\\C_{14}H_5\ O_3\end{matrix}\right\}$ erhielt Chiozza; sie ist ein farbloses, der wasserfreien Pelargonsäure sehr ähnliches Oel, schwerer als Wasser; sie wird bei einigen Graden unter 0° zu einer butterartigen Masse, und schmilzt beim Herausnehmen aus der Kältemischung sofort wieder. Erhitzt stöfst sie stark stechende Dämpfe aus, und zersetzt sie sich dann zu wasserfreier Pelargonsäure und wasserfreier Benzoësäure, unter Bildung einiger anderer Zersetzungsproducte. Durch Alkalien wird sie zu pelargons. und benzoës. Salz; in einem Tropfen derselben bilden sich an feuchter Luft Kryställchen von gewöhnlicher Benzoësäure.

Wasserfreie organische Säuren.

Gerhardt hat ferner (1) *wasserfreie Nitrobenzoësäure* dargestellt, durch Einwirkung von 1 Theil Phosphoroxychlorid auf 8 Theile getrocknetes nitrobenzoës. Natron; bei dem Erwärmen der Mischung auf 150°, bis aller Geruch nach Chlornitrobenzoyl verschwunden ist, und Waschen des Products mit kaltem Wasser bleibt eine weifse, in siedendem Alkohol und Aether fast unlösliche Masse, die erst bei höherer Temperatur schmilzt, als die gewöhnliche Nitro-

(1) In der S. 441 angef. Abhandl.

Wasserfreie organische Säuren.

benzoësäure, aber in letztere bei dem Waschen leicht übergeht. — Die *wasserfreie Benzoësäure-Nitrobenzoësäure* ist beständiger; sie wird leicht erhalten durch Einwirkung von 5 Theilen Chlorbenzoyl auf 7 Theile getrocknetes nitrobenzoës. Natron; nach gelinder Erwärmung entsteht eine in der Wärme syrupartige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche man durch Erwärmen mit wenig Wasser vom Chlornatrium befreit, mit Lösung von kohlens. Natron wascht, und, nach dem Trocknen des Rückstands, in wenig siedendem Alkohol löst, wo sich die wasserfreie Doppelsäure beim Erkalten krystallinisch abscheidet. — Bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf getrocknetes salicyls. Natron entwickelt sich stets Chlorwasserstoff, auch wenn beide Substanzen genau nach Aequivalenten (1 Aeq. des ersteren auf 6 Aeq. des letzteren) angewendet werden; es entsteht eine harte, dem Gefäfs fest anhängende Masse, die mit Wasser erwärmt zähe wird. Die zähe Masse löst sich theilweise in siedendem Alkohol, und aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten die *wasserfreie Salicylsäure* als ein dickes, erst nach langer Zeit erstarrendes Oel ab. Der in Alkohol unlösliche Theil der zähen Masse ist getrocknet ein weifses amorphes Pulver, welches durch siedendes Wasser nicht angegriffen, durch siedenden Aether nicht gelöst wird, in der Wärme schmilzt und beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse erstarrt; die Zusammensetzung desselben ist $C_{28}H_8C_8$, wasserfreie Salicylsäure $(C_{28}H_{10}O_{10}) - 2\,HO$; an das in ähnlicher Beziehung zu der Milchsäure stehende Lactid erinnernd, nennt Gerhardt diese Substanz *Salicylid*. Die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf salicyls. Natron erklärt er durch das Schema $4\,(NaO, C_{14}H_5O_5) + PO_2Cl_3 = C_{28}H_8O_8 + C_{28}H_{10}O_{10} + NaCl + 3\,NaO, PO_5 + 2\,HCl$. Siedende Lösung von kohlens. Natron wirkt auf das Salicylid nicht ein, siedendes wässeriges Ammoniak langsam; durch Einwirkung von Kali wird es ziemlich schnell zu salicyls. Kali. Gerhardt theilt noch eine Beobachtung von Socoloff mit, wonach bei tropfenweisem

Zusatz von Phosphorchlorid PCl_3 zu salicyls. Natron bedeutende Erwärmung, Entwickelung von Salzsäure und Bildung von viel Phenol eintritt; bei der Destillation erhält man ein chlorhaltiges Oel, aus welchem Wasser etwas Salicylsäure fällt, und welches neben dem überschüssig angewendeten Phosphorchlorid wahrscheinlich das wahre Chlorsalicyl enthält. — Bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf salicyls. Natron bildet sich eine zähe, schwierig zu reinigende Masse, welche *wasserfreie Benzoësäure-Salicylsäure* enthält und durch siedendes Wasser schnell zu einer Mischung dieser beiden Säuren im gewöhnlichen (gewässerten) Zustand wird. Bei dem Erhitzen der wasserfreien Doppelsäure giebt sie, neben einigen in Aetzkali löslichen Producten, eine unlösliche Substanz, welche bei dem Behandeln des durch Erhitzen der wasserfreien Doppelsäure sich bildenden Products mit siedender Kalilösung sich als ein farbloses Oel oben ausscheidet, das beim Erkalten erstarrt; beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man diese Substanz in kleinen, bei etwa 70° schmelzenden, nach Geranien riechenden Nadeln. Sie ist *Benzoyl* $C_{28}H_{10}O_4$, identisch mit der von Ettling (1) bei trockener Destillation des benzoës. Kupferoxyds erhaltenen Substanz; durch schmelzendes Aetzkali wird sie unter Wasserstoffentwickelung zu benzoës. Kali. — Chloracetyl (S. 444) wirkt schon in der Kälte heftig auf salicyls. Natron ein; die Mischung wird zuerst flüssig, nach einigen Augenblicken fest; sie enthält *wasserfreie Essigsäure-Salicylsäure*, die schon durch die Einwirkung verdünnter Lösung von kohlens. Natron zu gewöhnlicher Essigsäure und Salicylsäure wird.

Wasserfreie organische Säuren.

Gerhardt hebt hervor, dafs bei Einwirkung von Ammoniak auf die hier beschriebenen wasserfreien Säuren, die sich von einbasischen Säuren ableiten, 1 Atomgew. der Säure mit 2 Atomgew. Ammoniak 2 Atomgew. neutrales Amid und 2 Atomgew. Wasser (wenn die in diesem

(1) Ann. Ch. Pharm. LIII, 89.

Wasserfreie organische Säuren.

Jahresbericht gebräuchlichen Atomgewichte angenommen werden) giebt, während 1 Atomgew. einer zweibasischen Säure mit 2 Atomgew. Ammoniak 1 Atomgew. des Ammoniaksalzes einer Aminsäure giebt. Für die s. g. wasserfreien einbasischen Säuren hält er es für erwiesen, dafs für sie, im isolirten Zustand dargestellt, die Formeln zu verdoppeln sind, welche man früher für die hypothetisch-wasserfreie Benzoësäure, die hypothetisch-wasserfreie Essigsäure u. s. f. angenommen hatte. Die Bildung derselben durch doppelte Wahlverwandtschaft, die Existenz von wasserfreien Doppelsäuren beweisen ihm, dafs die wasserfreien einbasichen Säuren durch Zusammentreten von zwei Atomengruppen, deren jede als in Salzen enthalten betrachtet werden kann, entstehen. Er betrachtet die Bildung dieser wasserfreien Säuren als analog der Bildung der zusammengesetzten Aetherarten und der Bildung der s. g. einfachen Aetherarten, wenn man für letztere die von Gerhardt selbst aufgestellten, durch die Versuche von Williamson (1) und von Chancel (2) unterstützten Ansichten annimmt. Weiter noch knüpft Gerhardt hieran Betrachtungen über die Constitution und Classification der organischen Verbindungen überhaupt, die bereits S. 431 besprochen wurden.

Mellithsäure.

Karmrodt (3) hat mehrere neue melliths. Salze untersucht. Die zu ihrer Bereitung verwandte Mellithsäure war auf die bekannte Art aus dem Silbersalze dargestellt, mit aller Vorsicht, sie ammoniakfrei zu erhalten. — Palladiumoxydul, aus dem Chlorür durch kohlens. Natron in der Siedehitze ausgefällt, neutralisirt die Mellithsäure vollständig; die braune Flüssigkeit giebt selbst bei Syrupconsistenz keine Krystalle, zur Trockne abgedampft hinterläfst sie amorphes braunes *melliths. Palladiumoxydul.* Dieses bildet mit Ammoniak eine farblose Lösung, die beim Verdunsten farblose,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 459; f. 1851, 510. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 460. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 164; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 225.

oft zu 2 oder 3 verwachsene rhombische Prismen einer Verbindung $PdO, C_4O_3 + 2 NH_3, 2 HO$ giebt (bei 150° geht das Wasser vollständig, zugleich auch etwas Ammoniak weg). Trockenes Palladiumchlorür giebt mit concentrirter wässeriger Mellithsäure eine braune Lösung; Ammoniak fällt aus letzterer rothes Palladiumchlorür-Ammoniak, das bei geringem Ueberschufs von Ammoniak sich in der Wärme leicht wieder löst, und bei dem Verdunsten dieser Lösung bilden sich zarte spiefsige Krystalle, die bei 100° 7,6 pC. Wasser verloren und 32,9 pC. Palladium ergaben. Melliths. Palladiumoxydul-Natron krystallisirt aus der zur Syrupdicke abgedampften Lösung in Durchkreuzungszwillingen trigonaler Pyramiden (es ergab 34,0 pC. Palladium), melliths. Palladiumoxydul-Kali in undeutlichen, zerfliefslichen, warzenförmig gruppirten Prismen. — Salpeters. Quecksilberoxydul giebt mit melliths. Alkalien und mit freier Mellithsäure einen feinkörnigen weifsen, in Wasser fast unlöslichen, in Salpetersäure leichtlöslichen Niederschlag von *melliths. Quecksilberoxydul*, bei 100° getrocknet $Hg_2O, C_4O_3 + 2 HO$, bei 190° getrocknet wasserfrei. — Mellithsäure verbindet sich mit Quecksilberoxyd beim Zusammenreiben mit wenig Wasser und gelindem Erwärmen zu einer weifsen körnigen Masse. Melliths. Alkalien und auch die freie Säure geben mit salpeters. Quecksilberoxyd einen weifsen voluminösen Niederschlag von *melliths. Quecksilberoxyd*, bei 100° getrocknet $HgO, C_4O_3 + 2 HO$, bei 200° getrocknet wasserfrei, der sich in warmer Salpetersäure löst und aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht wieder gefällt wird. — Wird Mellithsäurelösung mit kohlens. Nickeloxydul in der Wärme gesättigt, so scheidet sich *melliths. Nickeloxydul* als eine grasgrüne, halbflüssige Masse aus, die beim Erkalten trübe und fester, an der Luft hart und glasig wird, in Wasser schwer löslich, in verdünnter Salz- und Salpetersäure leicht löslich ist, und lufttrocken die Zusammensetzung $NiO, C_4O_3 + 8 HO$ hat (bei 100° gehen 4, bei 180° weitere 3, bei 300° das

Mellithsäure.

Mellithsäure. letzte At. Wasser weg). Die von diesem ausgeschiedenen Salz getrennte Flüssigkeit gab beim Verdunsten zarte rhombische Prismen $NiO, C_4O_3 + 3 HO$, die in Wasser leichter löslich waren. — *Melliths. Kobaltoxydul* scheidet sich beim Neutralisiren der warmen Säure mit kohlens. Kobaltoxydul als braune schmierige Masse ab, die, während des Erkaltens mit einem Glasstab bewegt, sich als körnig-krystallinisches Pulver absetzt; es löst sich in 37300 kaltem, in weniger heifsem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten der letzteren Lösung als blafsröthliches, aus mikroscopischen rhombischen Prismen bestehendes Pulver ab; in beiderlei Form ist das Salz $CoO, C_4O_3 + 6 HO$. — Melliths. Ammoniak giebt mit schwefels. Eisenoxydul einen grünlichweifsen, beim Erwärmen verschwindenden Niederschlag; beim Kochen der Flüssigkeit schlägt sich basisches *melliths. Eisenoxydul*, $2 FeO, C_4O_3 + 3 HO$, als citrongelbes Pulver nieder, das beim Trocknen olivengrün wird, aus mikroscopischen Krystallen mit den Flächen des Würfels und des Octaëders besteht, in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist, und bei 190° alles Wasser verliert. — Wird Mellithsäure mit kohlens. Manganoxydul gesättigt und die Flüssigkeit erwärmt, so scheidet sich *melliths. Manganoxydul*, $MnO, C_4O_3 + 6 HO$ als weifses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver aus, welches sich in 800 Theilen heifsen Wassers, in weniger kaltem löst. *Melliths. Zinkoxyd* $ZnO, C_4O_3 + 5 HO$ scheidet sich beim Neutralisiren wässeriger Mellithsäure mit kohlens. Zinkoxyd als weifses, aus rectangulären Prismen bestehendes Pulver aus, welches sich in kaltem Wasser ziemlich reichlich, in Wasser von 55 bis 60° weniger löst; erst bei 205° wird es wasserfrei. Alkohol fällt aus der Lösung dieses Salzes käsige, aus mikroscopischen Nadeln bestehende Flocken $ZnO, C_4O_3 + 3 HO$; letztres Salz ist viel leichter löslich, und wird schon bei 160° wasserfrei. — *Melliths. Magnesia* scheidet sich beim Neutralisiren der warmen wässerigen Säure mit kohlens. Magnesia in klaren öligen Tropfen ab, die

beim Erkalten trübe werden und an der Luft krystallinisch erstarren; das Salz ist $MgO, C_4O_3 + 6\,HO$, verliert bei 150° 4 At. Wasser, bei 180° den Rest, löst sich wenig in Wasser. Die Lösung dieses Salzes wird durch Alkohol milchig getrübt und scheidet (wenn nicht zuviel Alkohol zugesetzt wurde) nach einiger Zeit kleine vierseitige Prismen ab, $MgO, C_4O_3 + 7\,HO$. Mellithsäure.

Weingeistige Lösungen von Mellithsäure und Strychnin geben bei der Mischung *melliths. Strychnin* als weifsen krystallinischen Niederschlag, der sich in Alkohol gar nicht, in etwa 1500 Theilen kalten und 650 siedenden Wassers löst, und aus letzterer Lösung in seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen krystallisirt. Das Salz ergab 20,3 und 20,5 pC. Säure; es verlor bei 100° 1,2, bei 120° 1,7 pC. Wasser und zersetzte sich bei 170° unter gelber Färbung. — Alkoholische Chininlösung giebt mit Mellithsäure einen voluminösen Niederschlag von *melliths. Chinin*, welches beim Waschen mit wässerigem Weingeist zu perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln wird, in kaltem Wasser wenig löslich, in heifsem Wasser etwas löslicher ist, 37,5 und 38 pC. Säure ergab, bei 100° kein Wasser verliert, bei 130° unter schwefelgelber Färbung Wasser und Ammoniak verliert. — *Melliths. Cinchonin* ist dem Chininsalz ähnlich; es ergab 37,4 und 37,6 pC. Säure. — Kalte wässerige Mellithsäure wird durch Morphin vollkommen neutralisirt; die verdunstete Flüssigkeit hinterläfst das neutrale *melliths. Morphin* als amorphe bräunliche Masse. Bei dem Lösen von Morphin in heifser concentrirter Mellithsäurelösung scheidet sich bald ein weifses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes, in Alkohol und in Aether unlösliches, in Alkalien leicht lösliches, in kaltem Wasser etwas reichlicher als in heifsem lösliches Salz aus, das bei 110° 2 pC. an Gewicht verlor und 25,2 und 24,6 pC. Säure ergab. — Mit *Solanin* bildet Mellithsäure ein neutral reagirendes Salz, dessen Lösung sich beim Verdampfen zur Trockne zersetzt; der Abdampfrückstand giebt an Wasser freie Mellithsäure, und fast rei-

Mellithsäure. nes Solanin bleibt zurück. — *Melliths. Furfurin* setzt sich aus der mit Furfurin neutralisirten wässerigen Mellithsäure warzenförmig ab, und giebt beim Umkrystallisiren schöne monoklinometrische Prismen; es verlor zwischen 100 und 125° 5,7 pC. Wasser, und färbte sich schon bei 130° gelb. — Wässeriges Anilin giebt mit Mellithsäurelösung eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich der Benzoësäure ähnliche Blättchen absetzen; ebensolche bilden sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung von reinem Anilin in concentrirter wässeriger Mellithsäure. Das *melliths. Anilin* ist in Wasser löslich, auch in Alkohol (aus welcher letzteren Lösung es nicht wieder krystallisirt), verliert bei 100° Nichts an Gewicht, ergab 44,9 und 44,4 pC. Mellithsäure, und wird schon bei 105° unter Anilinverlust gelblich. — Eine Verbindung von Mellithsäure und Harnstoff liefs sich nicht erhalten.

Oxalsäure. Clapton (1) hat Versuche über die sauren oxals. Salze von Erden angestellt. — Bei der Mischung gleicher Quantitäten der gesättigten Lösungen von Oxalsäure und Chlorbaryum entsteht zuerst keine Trübung; nach etwa einer Minute beginnen sich reichlich Krystalle von saurem oxals. Baryt zu bilden. Diese sind spitze rhombische Plättchen, im leeren Raume getrocknet $BaO, C_2O_3 + HO, C_2O_3 + HO$; sie lösen sich in 336 Theilen Wasser von 15°,5 zu saurer Flüssigkeit; durch heifses Wasser werden sie zersetzt, durch alkalische Lösungen zu einfach oxals. Baryt, durch Alkohol oder Aether nicht verändert. Im leeren Raume getrocknet verlieren sie bei 100° Nichts an Gewicht, bei 177° geben sie Wasser, bei etwa 204° Oxalsäure ab, und bei höherer Temperatur werden sie unter Entwickelung von Kohlenoxydgas zu kohlens. Baryt. — Bei Mischung concentrirter Lösungen von Oxalsäure und Chlorstrontium schieden sich sogleich Krystalle (breite rhombi-

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 223; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 369; Pharm. Centr. 1853, 220.

sche Tafeln und kleine Octaëder) aus, deren Strontiangehalt zwischen dem des sauren und dem des neutralen Salzes lag. — Versuche, in ähnlicher Weise sauren oxals. Kalk und saure oxals. Magnesia darzustellen, gaben nur die neutralen Salze. Oxalsäure.

C. Schmidt (1) theilt eine Beobachtung mit, wonach sich bei einer Darstellung von rohem Aldehyd (durch Destillation gleicher Theile Braunstein, Schwefelsäure und 20 procentigen Weingeists) Oxaläther bildete, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak-Aether Oxamid gab, das sich als weifses Krystallpulver über den Krystallen von Aldehyd-Ammoniak absetzte.

Aus dem Bernsteinsäureäther hatte Cahours (2) durch Einwirkung von Chlor eine als $C_{16}HCl_{13}O_8$ betrachtete und als gechlorten Bernsteinsäureäther bezeichnete Verbindung erhalten, deren chemische Veränderungen durch Malaguti (3) weiter untersucht wurden. Laurent (4) hat die Veränderungen dieser Substanz und die Zusammensetzung der Veränderungsproducte dadurch in Uebereinstimmung mit seinen Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen überhaupt zu bringen gesucht, dafs er von dem gechlorten Bernsteinsäureäther unter der Voraussetzung, derselbe sei $C_{16}Cl_{14}O_8$, ausgeht. Bernsteinsäure.

R. Wagner (5) betrachtet mit Gerhardt die Fettsäure mit der Bernsteinsäure, Oxalsäure u. a. als in Eine Reihe homologer zweibasischer Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ gehörend. Dessaignes' Beobachtung (6), dafs durch Einwirkung von Salpetersäure auf Buttersäure $C_8H_8O_4$ Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$ entsteht, liefs Wagner vermuthen, dafs unter denselben Umständen aus Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_4$ Fettsäure $C_{20}H_{18}O_8$ Fettsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 330. — (2) Ann. ch. phys. [3] IX, 201; Berzelius' Jahresber. XXIV, 548. — (3) Ann. ch. phys. [3] XVI, 5; Berzelius' Jahresber. XXVI, 771. — (4) Compt. rend. XXXV, 381; Instit. 1852, 303; J. pr. Chem. LVIII, 19; Pharm. Centr. 1853, 13. — (5) J. pr. Chem. LVII, 435; Pharm. Centr. 1853, 89; Chem. Gaz. 1853, 155. — (6) Jahresber. f. 1850, 377.

Fettsäure. entstehe. Bei mehrtägigem Erhitzen von Rautenöl, welches als das Aldehyd der Caprinsäure betrachtet werden kann (1), mit der 3- bis 4fachen Menge verdünnter Salpetersäure bis zum schwachen Sieden, wobei die übergehende Säure von Zeit zu Zeit zurückgegossen und die verbrauchte ersetzt wurde, bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten; die obere bräunliche bestand aus oxydirtem und theilweise unverändertem Oel, in der unteren gelblichen sauren Schichte hatten sich reichliche weifse Flocken abgesetzt. Der Abdampfrückstand der unteren Schichte war erkaltet eine fettähnliche weifse Masse, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser weifse, schmelzbare und sublimirbare Blättchen, deren weingeistige Lösung mit weingeistigem einfach-essigs. Bleioxyd ein Bleisalz gab, dessen Oxydgehalt dem des fetts. Bleioxyds 2 PbO, $C_{20}H_{16}O_6$ entsprach. Wagner hält es hiernach mindestens für wahrscheinlich, dafs die aus dem Rautenöl entstandene Caprinsäure bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure Fettsäure bildet; als Nebenproducte treten Pelargonsäure (in der oberen Schichte) und wahrscheinlich etwas Korksäure auf. — Er bespricht noch weiter im Allgemeinen die Ueberführung der Säuren $C_nH_nO_4$ in Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ durch Salpetersäure, und der Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ in Säuren $C_{n-2}H_{n-2}O_4$ durch die Einwirkung von Kalihydrat.

Campher-säure. A. Loir (2) hat die *Methyläthercamphersäure* dargestellt, indem er in Malaguti's Verfahren zur Darstellung der Aethercamphersäure (3) Holzgeist an der Stelle von Weingeist anwendete. Die Methyläthercamphersäure krystallisirt bald in concentrisch gruppirten langen Nadeln, bald in sechs- oder vierseitigen Blättchen, bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung in ziemlich grofsen, von einem geraden

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 720 f. — (2) Compt. rend. XXXV, 328; Instit. 1852, 285; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 196; J. pharm. [3] XXII, 288; Arch. ph. nat. XXI, 150; J. pr. Chem. LVIII, 278; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 307; Pharm. Centr. 1852, 710. — (3) Instit. 1836, 436; Ann. Ch. Pharm. XXII, 33; Berzelius' Jahresber. XVII, 329.

rhombischen Prisma sich ableitenden Krystallen. Die bei raschem Verdunsten der ätherischen Lösung sich ausscheidenden vierseitigen Blättchen zeigen hemiëdrische Flächen; die Lösungen der Säure drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Die Säure krystallisirt leicht aus den Lösungen in Alkohol, Aether und Chloroform; sie löst sich nur wenig in Wasser; ihre weingeistige Lösung röthet stark Lackmus. Sie schmilzt bei 68°, und giebt bei stärkerem Erhitzen wasserfreie Camphersäure, eine klebrige Flüssigkeit und einen kohligen Rückstand. Bei der Destillation der krystallisirten Säure mit Kalilösung geht Holzgeist über, und der Rückstand enthält camphers. Kali. Die Krystalle der Säure sind $C_{22}H_{18}O_8 = HO, C_2H_3O, C_{20}H_{14}O_6$. Campher-säure.

O. L. Erdmann (1) fand in den reifen Beeren von *Hippophaë rhamnoïdes* einen so reichlichen Gehalt an Aepfelsäure, dafs er sie als Material zur Darstellung dieser Säure empfiehlt. Dieselbe Säure fand H. Schwarz (2) in unreifen schlesischen Weintrauben (3). Aepfelsäure.

W. Baer (4) erhielt bei der Gährung von Vogelbeersaft, welcher mit kohlens. Kalk neutralisirt und mit Bierhefe versetzt war und bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, nur sehr wenig Bernsteinsäure und vorzugsweise Milchsäure (5).

Im vorhergehenden Jahresberichte, S. 388, wurde bereits besprochen, dafs die Ansichten der Chemiker über die Asparaginsäure $C_8H_7NO_8$ in der Hinsicht getheilt sind, ob dieselbe, wie es die Zusammensetzung einiger ihrer Salze Asparagin-säure.

(1) J. pr. Chem. LV, 191. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 83. — (3) Winckler theilte mit (Jahrb. pr. Pharm. XXV, 65; Arch. Pharm. [2] LXXII, 310; Chem. Gaz. 1853, 32), in dem Wein von nicht ausgereiften Trauben aus der Bergstrafse neben Weinsäure und etwas Essigsäure eine eigenthümliche Säure gefunden zu haben, welche die physischen Eigenschaften der Aepfelsäure vereinigt mit dem chemischen Verhalten der Citronsäure besitze, und die er als *Para-Citronsäure* bezeichnet. — (4) Arch. Pharm. [2] LXIX, 147. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 393.

Asparagin-säure.

wahrscheinlich macht, als zweibasisch, oder, als die Aminsäure der zweibasischen Aepfelsäure, als einbasisch zu betrachten sei. Dessaignes (1) hat neuerdings Untersuchungen über mehrere Salze der Asparaginsäure angestellt. Er bereitet diese Säure durch dreistündiges Sieden von Asparagin mit überschüssiger Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, wo ein Gemenge von Chlorammonium und einer Verbindung von Asparaginsäure mit Chlorwasserstoff (2) bleibt; der Rückstand wird in etwas Wasser gelöst und zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich reichlich krystallisirte Asparaginsäure aus, die leicht zu waschen und zu reinigen ist. — Eine zu Syrupconsistenz eingedampfte neutrale Lösung von asparagins. Natron giebt grofse prismatische Krystalle, im leeren Raume getrocknet $NaO, C_8H_6NO_7 + 2\,HO$; 2 Aeq. Wasser entweichen bei 150 bis 160°; bei 170° wird das Salz unter Entwickelung von Ammoniak gelb. Eine mit einem Aequivalent Natron versetzte Lösung des vorhergehenden Salzes gab unter einer Glocke mit Kalk keine Krystalle. — Eine syrupdicke Lösung von asparagins. Kali gab mit der Zeit Krystalle, die sich von der Mutterlauge nicht befreien liefsen. Aus einer Lösung von gleichen Aequivalenten asparagins. Kali und asparagins. Natron krystallisirte nur das letztere Salz. — Mit Baryt bildet die Asparaginsäure zwei Salze. $BaO, C_8H_6NO_7 + 4\,HO$ (lufttrocken) krystallisirt in feinen seideartigen Nadeln, die bei 160° 4 Aeq. Wasser verlieren. Bei allmäligem Zusatz von Barythydrat zu einer heifsen und etwas concentrirten Lösung des vorhergehenden Salzes wird diese zu einer krystallinischen Masse; läfst man dieselbe nach Zusatz von Wasser einen Augenblick sieden und filtrirt, so scheiden sich aus dem erkalteten, vor Zutritt der Kohlensäure aus der Luft geschützten Filtrat glänzende Prismen ab, über

(1) Rev. scientif. industr. [4] I, 22; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 83. — (2) Jahresber. f. 1850, 415; f. 1851, 389.

Schwefelsäure getrocknet (wobei sie durchsichtig bleiben) $2\,BaO, C_8H_5NO_6 + 6\,HO$; im leeren Raume verlieren dieselben 3, bei 160° 6 Aeq. Wasser. — Neutraler asparagins. Kalk trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, ohne zu krystallisiren. Die mit schwach überschüssigem Kalk versetzte Lösung dieses Salzes giebt beim Verdunsten über Kalk schöne Prismen, durch Umkrystallisiren von etwas beigemengtem kohlens. Kalk befreit lufttrocken $2\,CaO, C_8H_5NO_6 + 8\,HO$; im luftleeren Raume verliert dieses Salz Wasser, bei 160° getrocknet ist es wasserfrei. Die Salze von Baryt und Kalk, welche 2 Aeq. Basis enthalten, reagiren stark alkalisch, und Kohlensäure fällt aus ihren Lösungen die Hälfte der darin enthaltenen Basis. Als eine neutrale Lösung von asparagins. Baryt mit einem schwachen Ueberschufs an Kalk versetzt und dann filtrirt wurde, gab die Flüssigkeit erst Krystalle eines Salzes mit 2 Aeq. Baryt und dann solche mit 2 Aeq. Kalk; es bildete sich kein Doppelsalz. — Bei dem Vermischen der Lösungen von schwefels. Kupferoxyd und neutralem (1 Aeq. Basis enthaltendem) asparagins. Baryt erhält man eine dunkelviolette Flüssigkeit, die bei dem Erkalten seideartige blafsblaue, in Wasser wenig lösliche Krystalle $2\,CuO, C_8H_5NO_6 + 10\,HO$ ausscheidet (die Krystalle werden bei 160° wasserfrei und grün); die überstehende, nur wenig gefärbte Flüssigkeit enthält viele freie Schwefelsäure ($2\,[CuO, SO_3] + BaO, C_8H_6NO_7 = 2\,CuO, C_8H_5NO_6 + BaO, SO_3 + HO, SO_3$). Das asparagins. Kupferoxyd mit 1 Aeq. Basis existirt also nur in Lösung; das Kupferoxydsalz mit 2 Aeq. Basis löst sich in der Wärme in Asparaginsäure, und bringt wieder die violette Färbung hervor. — Beim Kochen von Asparaginsäure mit Quecksilberoxyd entsteht ein weifses Pulver, mit heifsem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet $2\,HgO, C_8H_6NO_7$. — Bei Zusatz von salpeters. Silberoxyd zu asparagins. Ammoniak, welches etwas alkalisch reagirte, entstand ein beim Umrühren wieder verschwindender Niederschlag; nach 24 Stunden bildeten sich

Asparaginsäure.

Asparagin-säure.

weifse verworrene, für die Einwirkung des Lichts empfindliche Krystalle, im leeren Raume getrocknet 2 AgO, $C_8H_5NO_6$; die Mutterlauge gab gelbliche Krystalle von AgO, $C_8H_6NO_7$, welches letztere Salz auch beim Kochen von Asparaginsäure mit Silberoxyd, Filtriren und Eindampfen im Wasserbade erhalten wird. — Die Verbindung von Asparaginsäure mit Chlorwasserstoff — erhalten durch Eindampfen einer Lösung, welche überschüssige concentrirte Salzsäure enthält, bis zu Syrupconsistenz und langsames Erkalten — bildet durchsichtige, sauer schmeckende, etwas zerfliefsliche Prismen $C_8H_7NO_8$, HCl, deren Gehalt an Chlorwasserstoff bei wiederholtem Auflösen und Eindampfen allmälig entweicht. — Wird Asparaginsäure allmälig zu concentrirter Schwefelsäure, die in einer weiten Röhre auf 50 bis 60° erwärmt ist, zugesetzt, bis sie sich nicht mehr löst, und nach einigen Tagen die Röhre verstopft, so bilden sich darin grofse zusammengewachsene Prismen $C_8H_7NO_8$, 2 (SO_3, HO). — Eine Verbindung mit Salpetersäure erhält man in derselben Weise, wie die Chlorwasserstoffverbindung, in schönen Krystallen. — Dessaignes betrachtet, obgleich er die aus der Zusammensetzung der Salze mit 2 Aeq. Basis abzuleitenden Einwürfe anerkennt, doch die Asparaginsäure als eine einbasische Säure, und die erwähnten Salze als basische, die nach seiner Ansicht aus den neutralen Salzen vielleicht eben so durch Eintreten von Metalloxyd an die Stelle der Elemente des Wassers entstehen können, wie sich Verbindungen ganz neutraler Amide mit Metalloxyden bilden können (vgl. seine weiter unten zu besprechenden Untersuchungen über letztere Verbindungen). Er bespricht endlich noch, dafs die Verbindungen der Aepfelsäure, der Asparaginsäure und des Asparagins mit Alkalien bei gleichem Gehalt an Kohlenstoffäquivalenten einen steten und regelmäfsigen Uebergang aus der sauren Reaction in die alkalische zeigen.

Auch Laurent (1) spricht sich wiederholt dafür aus, die Asparaginsäure sei als einbasische Säure zu betrachten, und die Salze mit 2 Aeq. Basis als basische Salze; in letzterer Beziehung erinnert er daran, dafs dieselben alkalisch reagiren und die Hälfte der darin enthaltenen Basis schon durch Kohlensäure abgeschieden wird. Asparaginsäure.

H. How (2) hat die Zersetzung untersucht, welche citrons. Kalk in Berührung mit faulendem Käse erleidet. Krystallisirte Citronsäure, mit kohlens. Kalk und etwas Wasser zu einem dünnen Teige angemacht und mit $^1/_4$ des Gewichts der Säure an Quarkkäse vermischt, kam in einer mit Gasentwickelungsrohr versehenen Flasche bei 27 bis 38° nach 3 Tagen in stinkende Fäulnifs, die nach 10 Tagen am Lebhaftesten zu sein schien; das sich hier entwickelnde Gas enthielt etwa 2 Volume Kohlensäure auf 1 Volum Wasserstoff; später wurde die Gasentwickelung schwächer und der Wasserstoff vorherrschender, welcher zuletzt $^3/_4$ des Volums des entweichenden Gases betrug. Unter den nach 22 Tagen gebildeten Producten fand sich keine Bernsteinsäure, sondern Metacetonsäure und Essigsäure, welche bei der Darstellung von Salzen gemischte, metaceton-essigs. Salze gaben. — Bei einem zweiten Versuch, wo Citronsäure mit kohlens. Kalk, $^1/_6$ des Gewichts der Säure an Quarkkäse und Wasser zum dünnen Teige angerührt wurde und dieser in einem offenen Gefäfse 3 bis 4 Wochen lang bei 38° stehen blieb, bildete sich nur Essigsäure. Citronsäure.

Pebal (3) hat, um über die Constitution der Citronsäure nähere Aufschlüsse zu erhalten, namentlich die Anilide dieser Säure untersucht. Für die aus heifs (bei 100°) gesättigter wässeriger Lösung sich abscheidende Citronsäure fand auch er, wie Marchand (4), abgesehen von

(1) Rev. scientif. industr. [4] I, 26. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 1; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 287; J. pr. Chem. LVI, 208. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 78; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 454; Chem. Gaz. 1852, 314; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 469; J. pharm. [3] XXII, 236. — (4) J. pr. Chem. XXIII, 60; Berzelius' Jahresber. XXII, 237.

Citronsäure. etwas anhängender Feuchtigkeit, die Zusammensetzung 3 HO, $C_{12}H_5O_{11}$, und nicht 3 HO, $C_{12}H_6O_{12}$ oder HO, $C_4H_2O_4$, wie Berzelius angegeben hatte.

Krystallisirte Citronsäure wurde mit einem kleinen Ueberschusse von wasserhaltigem ölartigem Anilin längere Zeit auf 140 bis 150° erhitzt, bis die Bildung von Dampfblasen spärlich wurde; die beim Erkalten zu einem braunrothen Glase erstarrte Substanz wurde mit Wasser ausgekocht (die eingedampfte wässerige Flüssigkeit gab eine geringe Menge von Citromonanilsäure; vgl. S. 472), der Rückstand (nach dem Trocknen ein blafsgelbes Pulver) in starkem Weingeist gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirte ein Gemenge dünner Prismen, die über Schwefelsäure zum Theil durchsichtig blieben, zum Theil undurchsichtig wurden, und sechsseitiger Blättchen.

Die über Schwefelsäure durchsichtig bleibenden dünnen Prismen, welche den gröfseren Theil des Gemenges ausmachen, sind *Citronanilid* $C_{48}H_{23}N_3O_8$, dreibasisches citrons. Anilin *minus* 6 Aeq. Wasser ($3\,[C_{12}H_7N, HO]$, $C_{12}H_5O_{11} - 6\,HO = C_{48}H_{23}N_3O_8$). Dieses ist schwerlöslich oder unlöslich in Wasser, ziemlich schwerlöslich in siedendem Weingeist. Beim Kochen mit Kalilauge von 1,27 spec. Gew. oder starkem wässerigem Ammoniak wird es nicht verändert.

Die, in sehr geringer Menge entstandenen, über Schwefelsäure verwitternden dünnen Prismen ergaben (bei 100° getrocknet, wobei sie etwa 1,08 pC. an Gewicht verloren) dieselbe Zusammensetzung, wie die sechsseitigen Blättchen. Diese sind *Citrobianil* $C_{36}H_{16}N_2O_8$, zweibasisches citrons. Anilin *minus* 6 Aeq. Wasser ($2\,[C_{12}H_7N, HO]$, $HO, C_{12}H_5O_{11} - 6\,HO = C_{36}H_{16}N_2O_8$). Sie sind durchsichtig, sehr schwer in Wasser, leicht in siedendem Weingeist löslich. Das Citrobianil kann, wie Pebal vermuthet, wohl zweckmäfsiger durch Erhitzen eines Gemenges von Citronsäure mit Anilin, im Verhältnifs wie es zur Bildung des zweibasischen Salzes

nöthig ist, auf 150°, so lange noch Wasser entweicht, dargestellt werden. — Beim Kochen des Citrobianils mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit löst es sich allmälig auf, unter Bildung des Ammoniaksalzes von *Citrobianilsäure*, welche bei Zusatz von Salzsäure als käsiger Niederschlag und aus der hiervon getrennten Flüssigkeit in kleinen Wärzchen sich ausscheidet. Aus der weingeistigen (sauer reagirenden) Lösung des Niederschlags krystallisirt die Citrobianilsäure in seideartigen, concentrisch geordneten Nadeln; sie ist $C_{36}H_{18}N_2O_{10}$, zweibasisches citrons. Anilin *minus* 4 Aeq. Wasser (2 [$C_{12}H_7N$, HO], HO, $C_{12}H_5O_{11}$ — 4 HO = $C_{36}H_{18}N_2O_{10}$), und entsteht aus dem Citrobianil durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser; sie löst sich leicht in Weingeist, schwer in Wasser, schmilzt bei etwa 153° und wird unter Verlust von Wasser zu Citrobianil. Die Citrobianilsäure ist eine einbasische Säure. Eine neutrale Lösung derselben in verdünntem wässerigem Ammoniak giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, AgO, $C_{36}H_{17}N_2O_9$, mit Chlorbaryum einen weifsen amorphen Niederschlag, BaO, $C_{36}H_{17}N_2O_9$ (bei 80° getrocknet), welcher bei 100° zusammensintert und Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die durch Digeriren von Citrobianilsäure mit wasserhaltigem Anilin in der Wärme erhaltene Flüssigkeit gab beim Verdunsten farblose Krystallblättchen von citrobianils. Anilin $C_{12}H_7N$, HO, $C_{36}H_{17}N_2O_9$.

Citronsäure.

Bei dem Eintrocknen einer Mischung von weingeistiger Lösung von Citronsäure und der geeigneten Menge wenig Wasser enthaltenden Anilins im leeren Raume über Schwefelsäure bleibt eine dickflüssige braunrothe Masse, in welcher sich erst nach langer Zeit krystallinische Ausscheidungen bilden. Werden diese mit Zusatz von wenig Weingeist zerdrückt, zwischen Leinwand ausgeprefst und die Masse aus starkem Weingeist über Schwefelsäure umkrystallisirt, so erhält man einbasisches citrons. Anilin $C_{12}H_7N$, HO, 2 HO, $C_{12}H_5O_{11}$ in feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln, die schon etwas unter 100° schmelzen, leicht in

Citronsäure. Weingeist und noch leichter in Wasser löslich sind. — Bei dem Erhitzen dieses Salzes auf 140 bis 150° entweicht Wasser, und die anfangs flüssige Masse erstarrt theilweise schon in der Hitze krystallinisch. Die entstehende Masse löst sich, wenn ein Ueberschufs von Anilin vermieden wurde, leicht in Wasser, und scheidet sich beim Verdunsten desselben zum Theil in krystallinischen Kügelchen, häufiger in warzigen, aus kleinen Prismen bestehenden Krusten ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Beihülfe von Thierkohle farblos erhalten werden können, sich auch in Weingeist leicht lösen und sauer reagiren. Sie sind *einbasische Citromonanilsäure* $C_{24}H_{11}NO_{10}$, einbasisches citrons. Anilin *minus* 4 Aeq. Wasser ($C_{12}H_7N$, HO, 2 HO, $C_{12}H_5O_{11}$ — 4 HO = $C_{24}H_{11}NO_{10}$). Eine weingeistige, mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure gab mit wässerigem salpeters. Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit nach einiger Zeit krystallinische Kügelchen, welche, von einer geringen Menge gleichzeitig abgeschiedener pulveriger Substanz durch Abschlämmen getrennt, die Zusammensetzung AgO, $C_{24}H_{10}NO_9$ ergaben. Mit Anilin gab die wässerige Lösung der Säure ein in kugelförmigen Drusen krystallisirendes, in Wasser und in Weingeist lösliches Salz $C_{12}H_7N$, HO, $C_{24}H_{10}NO_9$. — Wird die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der einbasischen Citromonanilsäure mit salpeters. Silberoxyd versetzt, so entsteht ein weifser käsiger Niederschlag von der Zusammensetzung 2 AgO, $C_{24}H_{11}NO_{10}$; die hierin enthaltene Säure bezeichnet Pebal als *zweibasische Citromonanilsäure*, deren Darstellung im s. g. Hydratzustand indefs nicht gelang (als das zuletzt beschriebene Silbersalz unter Wasser mittelst verdünnter Salzsäure in der Kälte zerlegt und die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten überlassen wurde, krystallisirte einbasische Citromonanilsäure $C_{24}H_{11}NO_{10}$).

Pebal knüpft an diese Untersuchungen allgemeine Betrachtungen über die Amid- und Anilidverbindungen,

namentlich der mehrbasischen Säuren. Er neigt zu der Ansicht hin, dafs die mehrbasischen Säuren aus mehreren Gruppen bestehen, deren jede 1 Aeq. Basis zu sättigen vermag; für die Citronsäure hält er es für wahrscheinlich, Aconitsäure als die eine dieser Gruppen darin anzunehmen und die Citronsäure als $\left.\begin{matrix}C_4HO_3\\C_4H_2O_4\\C_4H_2O_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}$ zu betrachten. Citronsäure.

Gottlieb (1) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf das Citraconanil $C_{22}H_9NO_4$ (2) untersucht. Damit diese Einwirkung ruhig vor sich gehe, ist es am besten, das Citraconanil in sehr kleinen Mengen in eine erkaltete Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure einzutragen, und vor jedem neuen Zusatz die völlige Abkühlung abzuwarten; wird Temperaturerhöhung nicht sorgsamst vermieden, so entsteht eine rothbraune harzartige Substanz. Nach dem vorsichtigen Eintragen des Citraconanils in das mit Eis erkaltete Säuregemisch wird die Flüssigkeit in dünnem Strahl in kaltes Wasser, unter stetem Umrühren, ausgegossen; es scheidet sich *Citracondinitranil* als anfangs weiche, blafs-schwefelgelbe, harzige Masse ab, welche mit Wasser gewaschen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt wird, wo es sich in feinen gelben Nadeln abscheidet, die sich durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren völlig reinigen lassen. Das Citracondinitranil ist $C_{22}H_7N_3O_{12} = C_{22}H_7(NO_4)_2\,NO_4$; es ist in Weingeist, namentlich in warmem, leicht löslich, in Wasser sehr schwer löslich; beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt es sich unter schwacher Explosion; durch Säuren scheint es nicht verändert zu werden; kohlens. Alkalien scheiden damit, unter Bildung von citracons. Salzen, Dinitranilin ab. Eine siedende verdünnte Lösung von kohlens. Natron, in welche man Citracondinitranil eingetragen hat, färbt sich dunkel- Citraconsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 17; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 145. — (2) Jahresber. f. 1851, 396.

Citraconsäure.

gelb, Kohlensäure entweicht; Dinitranilin $C_{12}H_5(NO_4)_2N$ bildet sich und scheidet sich theilweise sogleich als ein schweres gelbes krystallinisches Pulver ab, und citracons. Natron ist in der Flüssigkeit enthalten (bei nicht lange genug fortgesetztem Kochen enthält dieselbe auch *Citracondinitranilsäure* $C_{22}H_9(NO_4)_2NO_6$, die aus der erkalteten Flüssigkeit sich auf Zusatz von Salzsäure als gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet, und aus Weingeist wiederholt umkrystallisirt breite, fast farblose Nadeln bildet). Gottlieb's Versuche über das so dargestellte Dinitranilin vgl. bei organischen Basen.

Itaconsäure.

Itaconanilid $C_{17}H_8NO_2$ löst sich leicht in einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure; Wasser fällt aus der Lösung einen blafsgelben pulverförmigen Körper, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser an siedenden Weingeist geringe Mengen einer in gelben Schüppchen krystallisirenden Substanz abgiebt, hauptsächlich aber aus einer amorphen, in Wasser und in Weingeist unlöslichen Substanz besteht, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{34}H_{11}N_7O_{24} = C_{34}H_{11}(NO_4)_5N_2O_4$ ergab; Gottlieb betrachtet diese Substanz, deren Bildung er schon früher (1) erwähnte, als entstanden aus 2 Aeq. *Itaconanilid*, $= C_{34}H_{16}N_2O_4$, durch Substitution von 5 NO_4 an die Stelle von 5 H; durch Behandlung mit Alkalien wird aus derselben kein Dinitranilin abgeschieden.

Weinsäure.

Nach E. Robiquet (2) soll der Grund, wefshalb durch rasches Eindampfen einer Lösung von 4 Weinstein und 1 Borsäure ein undurchsichtiger, in kaltem Wasser unvollständig löslicher, durch Abdampfen bei 100° hingegen ein durchsichtiger, leicht löslicher Boraxweinstein erhalten wird, darin liegen, dafs der erstere die Borsäure in der krystallinischen, der letztere in einer amorphen (teigartigen) Modification enthalte.

(1) Jahresber. f. 1851, 399. — (2) J. pharm. [3] XXI, 197.

Laurent (1) hat Fremy's neuere Untersuchung (2) der Veränderungen, welche die Weinsäure beim Erhitzen erleidet, kritisirt; er beharrt, wie auch Gerhardt (3) that, dabei, die von ihm mit letzterem gemeinschaftlich gefundenen Resultate (4) für richtig und Fremy's Angaben für unrichtig zu halten. Weinsäure.

Dessaignes (5) hat die Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Weinsäure untersucht. Fein gepulverte Weinsäure löst sich rasch in dem $4\frac{1}{2}$fachen Gewicht Salpetersäurehydrat; wird die Lösung mit einem gleichen Volum Schwefelsäure geschüttelt, so wird sie zu einem weifsen Brei, welcher nach Absorption der Schwefelsäure durch längeres Verweilen zwischen porösen Platten zu einer leichten weifsen seideartigen, an der Luft weifse Dämpfe ausstofsenden Masse wird. Zur weiteren Reinigung der letzteren löst Dessaignes sie in kaum lauem Wasser und erkaltet die Lösung sogleich auf 0°, wo dieselbe zu einer Masse seideartig verschlungener Krystalle wird, welche nach dem Abtropfenlassen zwischen Fliefspapier ausgeprefst werden. Die so erhaltene, sehr wenig beständige Säure betrachtet Dessaignes als *Nitroweinsäure (6); dieselbe giebt, mit Ammoniak gesättigt* und dann unter Zusatz von Schwefelammonium erwärmt, unter reichlicher Abscheidung von Schwefel weins. Ammoniak. Wird die rohe, nur zwischen porösen Platten etwas getrocknete Säure an feuchter Luft stehen gelassen, so wird sie allmälig, unter Ausstofsung weifser Dämpfe von Salpetersäure, zu einer schweren krystallinischen Masse, die beim Umkrystallisiren Weinsäure, ohne chemisch gebun-

(1) Compt. rend. XXXV, 742; J. pr. Chem. LVIII, 280; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 59. — (2) Jahresber. f. 1851, 408. — (3) Jahresber. f. 1851, 410. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 508. — (5) Compt. rend. XXXIV, 731; Instit. 1852, 146; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 362; J. pr. Chem. LVI, 460. — (6) Reinsch (Jahrb. pr. Pharm. XXV, 339) hält die Nitroweinsäure für identisch mit der von ihm früher (Jahresber. f. 1849, 329) aus Weinsäure und rauchender Salpetersäure dargestellten Säure.

Weinsäure. dene Salpetersäure, giebt. — Eine andere Zersetzung erleidet die Nitroweinsäure in wässeriger Lösung, oder mit Kali oder Bleioxyd verbunden. Ihre wässerige Lösung zeigt schon einige Grade über 0° Gasentwickelung, welche bald zunimmt (wobei die Flüssigkeit sich schwach blau färbt) und nach einigen Tagen aufhört; das entweichende Gas enthält $^5/_6$ Stickoxyd auf $^1/_6$ Kohlensäure. Beim Erhitzen der Flüssigkeit auf 40 bis 50° entwickelt sich viel Kohlensäure, und aus der concentrirten Flüssigkeit erhält man dann fast nur Oxalsäure. Wird hingegen die Flüssigkeit nach beendigter Gasentwickelung in einem kaum auf 30° erwärmten Raume sich selbst überlassen, so giebt sie zuletzt ziemlich grofse prismatische Krystalle einer neuen Säure (manchmal zugleich auch etwas Oxalsäure), die an der Luft bald durchsichtig bleiben, bald faserig werden, im letzteren Falle bei 100° kein Wasser verlieren, gegen 175° schmelzen, Gas und eine Spur Wasser entwickeln und einen unkrystallinischen, kaum gefärbten, in Wasser fast unlöslichen Rückstand lassen. Bei rascher Destillation giebt die neue Säure eine andere leichtlösliche, krystallinische und etwas flüchtige Säure. In wässeriger Lösung wird sie selbst bei der Siedehitze nicht zersetzt. Mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, essigs. Kali, schwefels. Magnesia, schwefels. Kupferoxyd giebt sie keine Fällung, mit Eisenchlorid selbst nicht bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak; mit den salpeters. Salzen von Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul und mit Quecksilberchlorid krystallinische Fällungen, auch mit den essigs. Salzen von Baryt, Kupferoxyd und Kalk Niederschläge; das neutrale Ammoniaksalz giebt mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Platinchlorid Fällungen. Die freie Säure ergab eine dem Aequivalentverhältnifs $C_3H_2O_5$, das Silbersalz (im leeren Raume getrocknet; bei 100° zersetzt sich dasselbe) eine dem Verhältnifs AgO, C_3HO_4 entsprechende Zusammensetzung. Dessaignes macht darauf aufmerksam, dafs die Säure als zweibasische betrachtet (sie bildet ein prismatisch krystallisirendes saures Ammoniaksalz) und mit

der Formel $C_6H_4O_{10}$ der Aepfelsäure $C_8H_6O_{10}$ homolog sein kann.

Sandrock (1) fand Mohr's Ausspruch bestätigt, dafs die untere Schichte in der bei Extraction der Galläpfel mit Aether abfliefsenden Flüssigkeit nicht eine wässerige Lösung von Gerbsäure ist, sondern eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in Aether, die sich mit mehr Aether nicht mischt (vgl. S. 479). Bei der Extraction der Galläpfel mit reinem oder mit wasserhaltigem Aether im Verdrängungsapparat ist diese concentrirte Lösung so dickflüssig, dafs sie nur schwierig abfliefst. Zweckmäfsiger ist die Anwendung von rohem (alkoholhaltigem) Aether oder einer Mischung von 16 Theilen Aether auf 1 Theil Weingeist; die abgelaufene Flüssigkeit bildet zwei Schichten, deren untere ziemlich reine Gerbsäure, die obere die Gallussäure und den Farbstoff der Galläpfel neben etwas Gerbsäure enthält. Eine Mischung von 8 Aether auf 1 Weingeist scheidet sich nach der Einwirkung auf Galläpfel auch noch in zwei Schichten, aber die obere enthält dann mehr Gerbsäure; bei Anwendung einer Mischung aus 4 Aether auf 1 Weingeist erhält man eine sich nicht mehr in zwei Schichten theilende Flüssigkeit. Gerbsäure.

Nach Strecker (2) ist die Gerbsäure eine gepaarte Zuckerverbindung, oder enthält sie wenigstens als näheren Bestandtheil ein in Zucker überführbares Kohlehydrat (3). Er wurde zu dieser Ansicht geführt durch den Umstand, dafs selbst beim vorsichtigsten Erhitzen der Gerbsäure stets ein beträchtlicher kohliger Rückstand bleibt (nach den bis jetzt aufgestellten Formeln sollten dabei nur Pyrogallussäure und Kohlensäure entstehen), und dafs bei der Einwirkung starker Säuren auf die Gerbsäure oder bei der

(1) Arch. Pharm. [2] LXXII, 265; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 174. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 248; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 423; Pharm. Centr. 1852, 427; Chem. Soc. Qu. J. V, 102; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 359; J. pharm. [3] XXII, 292. — (3) Vgl. Liebig's Bearbeitung von Geiger's Handb. d. Pharm., 854.

Gerbsäure. Verwesung derselben huminartige Substanzen entstehen. Als Bestätigung dieser Ansicht führt er an, dafs nach dem Umwandeln von reiner Galläpfel-Gerbsäure in Gallussäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Fällen der Lösung mit kohlens. Bleioxyd und dann mit einfach-essigs. Bleioxyd, und Entfernen des Bleies aus dem Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs beim Abdampfen der Flüssigkeit ein aus Zucker bestehender Rückstand blieb (derselbe schmeckte schwach süfs, gab, bei Abwesenheit aller Gallussäure, mit schwefels. Kupferoxyd und Kali eine Ausscheidung von Kupferoxydul, und wurde durch Hefe in Gährung versetzt). Strecker will später die Menge des bei der Umwandlung von Gerbsäure in Gallussäure freiwerdenden Zuckers bestimmen; inzwischen glaubt er für erstere mit ziemlicher Gewifsheit die Formel $C_{40}H_{18}O_{26}$ annehmen zu können (er selbst fand in möglichst reiner Gerbsäure beim Verbrennen in Sauerstoffgas 51,4 bis 51,5 pC. Kohlenstoff und 3,9 pC. Wasserstoff), wonach ihre Zersetzung zu Gallussäure und Zucker vor sich ginge nach dem Schema:

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{40}H_{18}O_{26}} + 10\,HO = 2\,\underset{\text{Gallussäure}}{C_{14}H_3O_{12}} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}.$$

E. Robiquet (1) ist bei Versuchen mit Galläpfeln und über die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure zu folgenden Resultaten gekommen. Die Galläpfel enthalten, aufser Gerbsäure und den schon früher erkannten andern Bestandtheilen, auch Pectose und Pectase. Letzteres Ferment, welches darin im löslichen und im unlöslichen Zustande erhalten sei, wirke zu gleicher Zeit auf die Pectose und auf die Gerbsäure ein, und verwandele dabei die erstere in Pectin und die letztere in Gallussäure. Gegenwart von Wasser und eine Temperatur von 25 bis 30° seien für diese Einwirkung nothwendig, die den gewöhnlichen Gährungserscheinungen ganz ähnlich sei. Die bei der gebräuchlichen Darstellungsweise der Gerbsäure ent-

(1) J. pharm. [3] XXIII, 241; die Resultate auch Compt. rend. XXXV, 19; J. pr. Chem. LVII, 127; Pharm. Centr. 1852, 711.

stehende gerbsäurehaltige Schichte enthalte hinlänglich viel Pectase, dafs die Gerbsäure bei Gegenwart von Wasser zu Gallussäure werde; aber nach dem Reinigen der Gerbsäure oder dem Kochen der Lösung während einiger Minuten trete die Umwandlung nicht mehr ein. — Synaptase, Bierhefe, Pflanzenalbumin, Thieralbumin und Legumin äufsern auf die frisch bereitete Gerbsäurelösung nur eine zweifelhafte Einwirkung, und verzögern eher ihre Umwandlung zu Gallussäure und einer dem Zucker analogen Substanz, als dafs sie dieselbe beschleunigen. Sei im Gegentheil die Gerbsäurelösung schon länger bereitet, so werden durch die Einwirkung dieser Fermente deutlich Alkohol und Kohlensäure gebildet. Eben so leicht sei es, Pectin aus Früchten mittelst der aus Galläpfeln gewonnenen Pectase in Pectinsäure umzuwandeln, als die Gerbsäure mittelst aus frischen Wurzeln gewonnener Pectase in Gallussäure umzuwandeln. Diese Umwandlung bezeichnet Robiquet, wie schon früher Larocque (1), als Gallussäure-Gährung. — Die syrupartige Schichte, welche bei dem Ausziehen von Galläpfeln mit Aether im Verdrängungsapparate erhalten wird, betrachtet Robiquet als eine eigenthümliche Mischung *(une juxtaposition)* von Wasser, Gerbsäure und Aether in wechselnden Verhältnissen (Guibourt hatte sie für einen Aether der Gerbsäure gehalten). Zur Bildung derselben müsse entweder Feuchtigkeit auf die Galläpfel eingewirkt haben, wo man mit wasserfreiem Aether ausziehen könne, oder man müsse, bei trockenen Galläpfeln, mit Wasser gewaschenen (wasserhaltigen) Aether anwenden (vgl. S. 477). Gerbsäure.

A. Knop und W. Knop (2) haben die Einwirkung von schwefligs. Ammoniak auf Gerbsäure untersucht. Bei

(1) J. pharm. [2] XXVII, 197. Larocque's Reclamation hinsichtlich der Gallussäure-Gährung Compt. rend. XXXV, 221; Robiquet's Antwort Compt. rend. XXXV, 472. — (2) J. pr. Chem. LVI, 327; Pharm. Centr. 1852, 417; Chem. Gaz. 1852, 333; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 283.

Gerbsäure. Zusatz einer Mischung von etwa 1 Theil vollkommen übersättigtem schwefligs. Ammoniak und 5 bis 6 Theilen Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Eichengerbsäure zeigt sich lebhaftes Erwärmen, Bindung von viel Ammoniak und dunkle Färbung (doch nicht so dunkle, wie bei dem Sieden von Gerbsäure mit Ammoniak allein); die mit soviel der ammoniakalischen Mischung, dafs der Geruch nach Ammoniak schwach hervortritt, versetzte Flüssigkeit hinterläfst beim Abdampfen im Wasserbad eine eigenthümlich riechende und complicirt zusammengesetzte klebrige braune Masse. Bei dem Kochen der letzteren mit Alkohol bilden sich zwei Schichten; die von der oberen helleren getrennte untere, welche braun und dickflüssig ist, wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Bei dem Verdunsten der vereinigten alkoholischen Auszüge scheiden sich kleine weifse Krystalle aus; nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet diese Substanz, welche als *Tannigenamsäure* bezeichnet wurde, blendend weifse, fettglänzende, nahezu quadratische Tafeln, die in Wasser (namentlich in mit etwas Salzsäure versetztem) in der Kälte schwer löslich sind, durch die geringste Menge Eisen milchblau gefärbt, durch Kalilauge mit rothbrauner Färbung zersetzt, durch Ammoniak gleichfalls (je nach dem Zutritt der Luft unter blauer, purpurner und dann rothbrauner Färbung) zersetzt werden. Beim Erhitzen mit Natron-Kalk wird Ammoniak nebst einer flüchtigen Base (Anilin oder einer ähnlichen) entwickelt; beim Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Platinchloridlösung und einigen Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure wird fast der ganze Stickstoffgehalt als Ammoniumplatinchlorid ausgeschieden, während die Säure unter Aufbrausen zersetzt wird. Die krystallisirte Tannigenamsäure ist $C_{42}H_{20}N_3O_{23} + 9\ HO$ (die 9 Aeq. Wasser entweichen bei 120°). A. und W. Knop wollen die Beziehungen dieser Säure zur Gerbsäure und zur Gallussäure später genauer untersuchen, und machen zunächst darauf aufmerksam, dafs, wenn für das Ammoniaksalz der Gallussäure die Zusammensetzung $C_{14}H_6O_{10}, NH_4O$

angenommen wird, 3 ($C_{14}H_6O_{10}$, NH_4O) = $C_{42}H_{18}O_{30}$, 3 NH_4O (wenn die Gallussäure als dreibasisch betrachtet wird) = $C_{42}H_{30}N_3O_{33}$ sich nur um den Mehrgehalt um 1 Aeq. Wasser von der krystallisirten Tannigenamsäure $C_{42}H_{29}N_3O_{32}$ unterscheidet. Gerbsäure.

Laurent (1) hat Betrachtungen über die zur Classe der Gerbsäure gehörigen Substanzen mitgetheilt, und Abänderungen der für sie aufgestellten Formeln vorgeschlagen, um diese mit den von ihm und Gerhardt über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen ausgesprochenen Ansichten in Einklang zu bringen und die Erklärung der Zersetzungen dieser Substanzen zu vereinfachen. Er nimmt in allen Gerbsäuren 26 Aeq. Sauerstoff an, betrachtet sie, mit Beziehung auf Strecker's Beobachtung (S. 477 f.), als der gewöhnlichen Gerbsäure analog zusammengesetzt, und erörtert, welche Producte neben Zucker sich bei der Zersetzung dieser verschiedenen Substanzen bilden. Alle solche Substanzen, die bei der Spaltung Zucker geben (so auch Salicin, Phloridzin u. a.), bezeichnet er als *Glucosamide*. Ein vollständigerer Auszug aus den Tabellen, welche die Einzelnheiten von Laurent's Betrachtungsweise enthalten, läfst sich nicht wohl geben; die von ihm vorgeschlagenen Formeln sind Beispielsweise für:

Gew. Gerbsäure	$C_{40}H_{18}O_{26}=C_{12}H_{12}O_{12}+2\,C_{14}H_6O_{10}$	(Galluss.)	$-6\,HO$
Aspertannsäure	$C_{40}H_{26}O_{26}=C_{12}H_{12}O_{12}+2\,C_{14}H_{10}O_{10}$	(Rubichlors.)	$-6\,HO$
Mimotannsäure	$C_{48}H_{26}O_{26}=C_{12}H_{12}O_{12}+2\,C_{18}H_{10}O_{10}$	(Catechus.)	$-6\,HO$
Chinovagerbs.	$C_{52}H_{30}O_{26}=C_{12}H_{12}O_{12}+2\,C_{20}H_{10}O_8$	(Chinovaroth)	$-2\,HO$
Moringerbsäure	$C_{44}H_{22}O_{26}=C_{12}H_{12}O_{12}+2\,C_{16}H_8O_{10}$		$-6\,HO$

R. Wagner (2) spricht sich gegen die von Laurent für die Moringerbsäure vorgeschlagene Formel, als mit den Analysen nicht übereinstimmend aus. Moringerbsäure.

Dafs die Brenzmoringerbsäure (Pyromoringerbsäure), welche Wagner früher auch als Phensäure oder Phenyl-

(1) Compt. rend. XXXV, 161; Ann. ch. phys. [2] XXXVI, 330; J. pr. Chem. LVII, 169; Pharm. Centr. 1852, 935. — (2) J. pr. Chem. LVII, 441; Pharm. Centr. 1853, 132.

Moringerbsäure. säure bezeichnet hatte, und jetzt als Oxyphensäure benennt (1), wirklich mit dem Brenzcatechin identisch ist, hat Wagner jetzt (2) aufser Zweifel gesetzt. Das untersuchte Brenzcatechin erhielt er durch trockene Destillation von gröblich gepulvertem Catechu, und Reinigen der aus dem sauren Destillat bei freiwilligem Verdunsten sich bildenden schwarzen krystallinischen Masse durch Auspressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Sublimiren. Die so erhaltenen weifsen Blättchen von Brenzcatechin schmolzen (nach dem Trocknen bei 80°) bei 110 bis 115°, verdampften aber bemerkbar schon bei 50 bis 60°; das geschmolzene Brenzcatechin kam bei 240 bis 250° in lebhaftes Sieden. Das Brenzcatechin zeigte dieselben Reactionen, wie die Brenzmoringerbsäure, und ergab auch dieselbe Zusammensetzung $C_{12}H_6O_4$. Dieselbe Substanz scheint bei der trockenen Destillation von Ammoniakgummi und von Peucedanin (3) zu entstehen; bei Einwirkung von chlors. Kali und Salzsäure auf dieselbe wird Chloranil $C_{12}Cl_4O_4$ gebildet ($C_{12}H_6O_4 + 10\ Cl = C_{12}Cl_4O_4 + 6\ ClH$). — Nach Wagner ist die Brenzmoringerbsäure diejenige Substanz, als deren Substitutionsproducte die Chloroniceïnsäure $C_{12}H_5ClO_4$ und die davon sich ableitende Säure $C_{12}H_4(NO_4)ClO_4$ (4), ferner die Styphninsäure $C_{12}H_3N_3O_{16} = C_{12}H_3(NO_4)_3O_4$ zu betrachten sind, und er hält es für wahrscheinlich, dafs sich letztere Säure auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brenzmoringerbsäure, neben Oxalsäure, bilde (durch den Versuch konnte er hierbei nur die Bildung einer von der Pikrinsäure verschiedenen Nitrosäure nachweisen).

Ueber Gerbsäuren aus Pflanzen aus der Familie der Ericineae u. a. vgl. bei Pflanzenchemie.

Mekonsäure. How (5) hat die Mekonsäure und einige von derselben sich ableitende Verbindungen untersucht, im Anschlufs an

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 419 f. — (2) J. pr. Chem. LV, 65; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 170; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 285. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 475. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 529 f. — (5) Edinb. Phil. Trans. XX, Part 3, 401; Chem. Gaz. 1852, 301. 327; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 350; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. VI, 72; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 192.

seine frühere Untersuchung der Komensäure (1). Er reinigte die rohe, aus mekons. Kalk durch dreimaliges Behandeln desselben mit 20 Theilen siedenden Wassers und 3 Theilen starker Salzsäure erhaltene Mekonsäure, indem er sie mit etwa dem doppelten Gewicht Wasser erhitzt mit so viel Ammoniak versetzte, bis sie vollständig gelöst war, die bei dem Erkalten sich bildende Masse von Ammoniaksalz von der schwarzen Mutterlauge durch starkes Auspressen befreite und zwei- bis dreimal aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirte, und aus dem so gereinigten weifsen Salz nach der Lösung desselben in heifsem Wasser die Mekonsäure mittelst überschüssiger Salzsäure abschied; die sich ausscheidenden farblosen glänzenden Blättchen brauchen nur mit kaltem Wasser etwas abgewaschen und einmal aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt zu werden, um vollkommen reine Mekonsäure zu erhalten. Mekonsäure.

Das wie eben angegeben erhaltene zweibasisch-mekons. Ammoniak krystallisirt aus mäfsig verdünnten, ruhig stehenden Lösungen in strahlenförmig gruppirten, feinen seideartigen Nadeln, bei 100° getrocknet $HO, 2\,NH_4O, C_{14}HO_{11}$; die Menge des beim Trocknen entweichenden Krystallwassers wechselte zwischen 6 und 16 pC. Beim Sieden einer wässerigen Lösung des Salzes wird es nicht zersetzt, aber bei längerem Kochen desselben mit überschüssigem Ammoniak tritt Zersetzung ein.

Als ein Theil der stark gefärbten Mutterlauge von der Darstellung des reinen mekons. Ammoniaks (unreines mekons. Ammoniak) einige Stunden lang mit stets überschüssig erhaltenem Ammoniak bis nahe zum Sieden erhitzt worden war, entwickelte sich auf Zusatz von Salzsäure reichlich Kohlensäure und eine Substanz schied sich aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Anwendung von Thierkohle farblose glänzende

(1) Jahresber. f. 1851, 424.

Mekonsäure. Blättchen bildete und sich als identisch mit der *Komenaminsäure* $C_{12}H_5NO_8$ erwies, welche durch Einwirkung der Hitze auf saures komens. Ammoniak entsteht (1). Die Bildung derselben erklärt sich nach der Gleichung $HO, 2\,NH_4O, C_{14}HO_{11} = C_{12}H_5NO_8 + NH_3 + 2\,HO + 2\,CO_2$; sie bietet ein zweckmäfsiges Verfahren zur Darstellung der Komenaminsäure aus selbst sehr unreiner Mekonsäure. — Beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung der gefärbten Mutterlauge von zweibasisch-mekons. Ammoniak schieden sich harte körnige Krystalle von einfachbasisch-mekons. Ammoniak aus, $2\,HO, NH_4O, C_{14}HO_{11} + 2\,HO$ (die 2 Aeq. Krystallisationswasser entweichen bei 100°); bei dem Concentriren der davon getrennten Flüssigkeit schieden sich zuerst noch Krystalle desselben Salzes, dann aber einige Krystalle (nach dem Umkrystallisiren lange quadratische Nadeln) von *Chlorkomensäure* $2\,HO, C_{12}HClO_8$ (bei 100° getrocknet) aus (2), und die letzte Mutterlauge enthielt auch Oxalsäure. Beim Uebergiefsen gepulverter Mekonsäure mit Bromwasser trat, unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure, vollständige Lösung ein, und bei längerem ruhigem Stehen der Flüssigkeit schieden sich schöne prismatische Krystalle (nach dem Umkrystallisiren quadratische Prismen) von *Bromkomensäure* $2\,HO, C_{12}HBrO_8$ (nach dem Trocknen bei 100°) aus; die Bildung derselben erklärt sich nach der Gleichung $C_{14}H_4O_{14} + 2\,Br = 2\,HO, C_{12}HBrO_8 + HBr + 2\,CO_2$; die Mutterlauge enthielt auch Oxalsäure.

Bei dem Umrühren von Mekonsäure in wasserfreiem Weingeist tritt, unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung, theilweise Lösung ein, bei mäfsiger Erwärmung wird alle Mekonsäure aufgelöst. Bei dem Einleiten von salzs. Gas werden verschiedene ätherartige Verbindungen gebildet, deren Mengenverhältnifs von der Quantität des salzs.

(1) Jahresber. f. 1851, 429 f. — (2) Vgl. über diese Jahresber. f. 1851, 427 f.

Gases und der Stärke des angewendeten Weingeists abhängt (bei Anwendung von rectificirtem Weingeist bildet sich eine unkrystallinische, die anderen Producte verunreinigende Verbindung; es ist zweckmäfsig, wasserfreien Weingeist anzuwenden, oder, bei Anwendung von rectificirtem, die Mekonsäure vorher bei 100° zu trocknen). Wird salzs. Gas in eine weingeistige Lösung von Mekonsäure eingeleitet, bis diese stark raucht, so scheidet sich aus der abgekühlten Flüssigkeit nach einiger Zeit *Aethermekonsäure* als federförmig-krystallinischer Niederschlag aus; die hiervon getrennte Flüssigkeit giebt, wenn rectificirter (nicht, wenn wasserfreier) Weingeist angewendet worden war, nach einiger Zeit eine Ausscheidung von einer anderen, weniger krystallinischen Substanz, *Mekonäthermekonsäure;* die hiervon getrennte Flüssigkeit hinterläfst beim Abdampfen bei 100° einen Rückstand, in welchem, neben wechselnden Quantitäten der vorhergehenden Substanzen, hauptsächlich eine in siedendem Wasser schmelzende Substanz, *Diäthermekonsäure*, enthalten ist, namentlich wenn wasserfreier Weingeist angewendet worden war. Mekonsäure.

Die *Aethermekonsäure* läfst sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und Waschen rein erhalten. Sie löst sich leicht in heifsem Wasser, in Aether und in gewöhnlichem, weniger in wasserfreiem Weingeist; aus concentrirten Lösungen scheidet sie sich in sternförmig vereinigten mikroscopischen quadratischen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten von Lösungen in langen Nadeln aus. Sie krystallisirt wasserfrei, und ist $C_{18}H_8O_{14} = 2\ HO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$. Sie schmilzt bei etwa 158 bis 159° zu einer durchsichtigen gelblichen Flüssigkeit, wobei ein Sublimat aus glänzenden rhombischen Krystallen entsteht. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer, coagulirt Eiweifs rasch, zersetzt kohlens. Salze unter Aufbrausen, und giebt mit Eisenoxydsalzen tief rothe Färbung. — Die Aethermekonsäure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen, die sehr beständig sind und aus welchen die Säure

Mekonsäure. durch stärkere Säuren wieder abgeschieden wird; die sauren Salze krystallisiren leicht. Bei allmäligem Zusatz von kohlens. Baryt zu mit Wasser überdeckter Aethermekonsäure löst sich letztere unter lebhaftem Aufbrausen schnell; die von einer geringen Menge eines unlöslichen gelben Salzes abfiltrirte, von gelöstem kohlens. Baryt durch Entfernen der freien Kohlensäure im leeren Raume befreite Flüssigkeit giebt, im leeren Raume oder bei gelinder Wärme concentrirt, deutliche, glänzende, gelbe rhombische Krystalle, bei 100° getrocknet (wobei eine unbestimmte Menge Krystallwasser entweicht) $BaO, HO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$. Eine wässerige Lösung dieses Salzes giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag, welcher gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt zu kleinen, weifsen und glänzenden, im diffusen Tageslicht sich unverändert erhaltenden sternförmigen Krystallen wird, $AgO, HO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11} + 2\ HO$ (die 2 Aeq. Krystallwasser entweichen bei 100°). Eine wässerige Lösung von saurem äthermekons. Baryt giebt mit essigs. Bleioxyd einen gelblich-weifsen, mit schwefels. Kupferoxyd einen blafsgrünen, mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag, welcher letztere sich in überschüssigem Eisenchlorid zu dunkelrother Flüssigkeit löst. Neutrale Salze der Aethermekonsäure liefsen sich nicht im reinen Zustand erhalten; das neutrale Barytsalz wurde Einmal, nach möglichst genauem Sättigen von Aethermekonsäure mit kohlens. Baryt bei 100°, beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit in kleinen gelben Nadeln, bei 100° getrocknet $2\ BaO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$, erhalten; andere Male, und ebenso mit anderen alkalischen Erden, wurden Gemenge von neutralem und basischem Salz erhalten; beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem kohlens. Silberoxyd bleibt sie in Form einer basischen Verbindung fast gänzlich ungelöst. Beim Erhitzen von Aethermekonsäure mit überschüssigem ätzendem Kali oder Natron werden mekons. Salze gebildet. — Bei Zusatz von überschüssigem starkem wässerigem oder weingeistigem Am-

moniak zu einer Lösung der Aethermekonsäure in warmem Wasser oder Weingeist färbt sich die Flüssigkeit tief gelb und eine gelbe, halb-gallertartige Substanz bildet sich, welche nach dem Waschen mit verdünntem Weingeist an der Luft zu einer amorphen Masse eintrocknet, die sich schwierig zu einem schön gelben Pulver pulvern läfst. Diese Substanz riecht bei dem Lösen in heifsem Wasser nach Ammoniak; die Lösung giebt auf Zusatz von etwas Salzsäure einen weifsen Niederschlag, bei 100° getrocknet $C_{84}H_{39}N_7O_{78}$, welchen sich How $= 6\ (2\ HO, NH_2, C_{14}HO_{10}) + NH_3 + 6\ HO$ als durch die Einwirkung von 7 Aeq. Ammoniak auf 6 Aeq. Aethermekonsäure entstehend denkt ($6\ C_{18}H_8O_{14} + 7\ NH_3 - 6\ C_4H_6O_2 + 6\ HO = C_{84}H_{39}N_7O_{78}$), und als *Mekonamidsäure* bezeichnet (1); bei dem Erhitzen des letzteren Körpers mit Kalilösung wird reichlich Ammoniak entwickelt, und Mekonsäure ist dann in der Flüssigkeit enthalten. Jene gelbe Substanz betrachtet How als ein Ammoniaksalz der Mekonamidsäure, bei 100° oder im leeren Raume getrocknet $C_{84}H_{63}N_{16}O_{75} = 9\ NH_4O, C_{84}H_{24}N_7O_{63} + 3\ HO$. Andere, diesem Ammoniaksalz entsprechende, Verbindungen liefsen sich nicht für die Analyse hinlänglich rein darstellen. Mekonsäure.

Mekonäthermekonsäure (vgl. S. 485), durch wiederholtes Lösen in heifsem Wasser gereinigt, ist ein weifses amorphes Pulver, welches mehrmals mit gleichen Eigenschaften und (bei 100° getrocknet) von der Zusammensetzung $C_{32}H_{12}O_{28}$ erhalten wurde, und das How als eine Verbindung von 1 Aeq. Mekonsäure und 1 Aeq. Aethermekonsäure betrachtet ($C_{32}H_{12}O_{28} = 3\ HO, C_{14}HO_{11} + 2\ HO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$). Bei Uebersättigung der warmen wässerigen Lösung mit starker Ammoniakflüssigkeit tritt gelbe Färbung ein, aber von dem vorerwähnten gelben Salz der

(1) Wurtz (Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 195) vermuthet, die Zusammensetzung der Mekonamidsäure möge $C_{14}H_3(NH_2)O_{12} + HO$ sein, die ihres Ammoniaksalzes $2\ NH_4O, C_{14}H(NH_2)O_{10}$.

Mekonsäure. Mekonamidsäure wird Nichts abgeschieden; bei Zusatz von Weingeist zu der concentrirten ammoniakalischen wässerigen Lösung scheiden sich kleine gelbe seideartige Büschel ab, und beim Abdampfen einer solchen Lösung bei 100° bleibt ein krystallinischer, theilweise nur schwierig in siedendem Wasser löslicher Rückstand. Bei der Einwirkung von Basen auf die Mekonäthermekonsäure wird diese schnell zersetzt, unter Bildung von mekons. Salzen.

Der Abdampfrückstand, welcher vorzugsweise die *Diäthermekonsäure* enthält (vgl. S. 485), ist eine dickflüssige oder zähe, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren die Diäthermekonsäure in farblosen abgeplatteten Prismen, im leeren Raume getrocknet $C_{22}H_{12}O_{14} = HO, 2\ C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$, giebt. Dieselbe Verbindung wurde bei einem Versuch erhalten, den neutralen Aether durch Erhitzen von Mekonsäure mit wasserfreiem Weingeist (mit rectificirtem wird sie nicht erhalten) und starker Schwefelsäure in einem Destillationsapparat darzustellen; der syrupdicke Rückstand wurde in vieles kaltes Wasser gegossen, und bald bildete sich ein rosenrother krystallinischer Niederschlag von Diäthermekonsäure, der beim Umkrystallisiren aus Wasser die Säure in farblosen abgeplatteten Prismen gab. Diese Säure schmilzt unter siedendem Wasser, ehe sie sich darin löst, ist leicht löslich in Weingeist, schmilzt trocken bei etwa 110° zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit; die wässerige Lösung reagirt stark sauer, coagulirt Eiweifs, zersetzt kohlens. Salze, und giebt mit Eisenoxydsalzen rothe Färbung. Sie ist eine einbasische Säure. Bei dem Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung derselben in starkem Weingeist wurde die Flüssigkeit bald zu einer fast festen gelben Masse, die nach dem Auspressen und Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist Büschel von strahligen seideartigen gelben Nadeln gab, diäthermekons. Ammoniak, im leeren Raume getrocknet $NH_4O, 2\ C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$. Dieses Salz löst sich leicht mit gelber Färbung

in Wasser; die Lösung giebt mit Säuren einen Niederschlag von Diäthermekonsäure, mit salpeters. Silberoxyd einen gelben, in siedendem Wasser unlöslichen, mit schwefels. Kupferoxyd einen grünen gelatinösen, mit essigs. Bleioxyd einen gelblich-weifsen, mit schwefels. Magnesia einen krystallinischen Niederschlag, mit den Chlorverbindungen von Baryum, Strontium und Calcium blafsgelbe, halb-gallertartige, in siedendem Wasser unlösliche, in einem Ueberschufs der Erdsalze leicht lösliche Niederschläge. Der Barytgehalt des bei 100° getrockneten Barytsalzes entsprach der Formel $BaO, 2\ C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$. Durch Erhitzen mit Ammoniak scheint die Diäthermekonsäure verändert zu werden. Mekonsäure.

Ueber einige Salze und Zersetzungsproducte der Pyromekonsäure hat J. Brown (1) Untersuchungen angestellt. Diese Säure war von Sertürner entdeckt, aber lange für sublimirte Mekonsäure gehalten worden, bis Robiquet (2) ihre Verschiedenheit darthat und für die hypothetisch wasserfreie Pyromekonsäure die Formel $C_{10}H_3O_5$ aufstellte. Liebig (3) machte auf die gleiche Zusammensetzung der Pyromekonsäure und der Pyroschleimsäure aufmerksam, und hielt es für möglich, dafs beide identisch seien; die Verschiedenheit dieser Säuren zeigte Stenhouse (4), welcher die Pyromekonsäure ausführlicher untersuchte. Pyromekonsäure.

Brown bereitete die zu seinen Versuchen dienende Pyromekonsäure durch Destillation von unreiner (aus rohem mekons. Kalk durch zweimalige Behandlung mit Salzsäure erhaltener) Mekonsäure bei 260 bis 315°; die übergehende ölige halbflüssige Masse wurde durch Pressen und Sublimiren in einem Glascylinder, welcher mit Querscheide-

(1) Phil. Mag. [4] IV, 161; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 32; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. VI, 78; J. pr. Chem. LVIII, 230; Pharm. Centr. 1852, 945; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 115. — (2) Ann. ch. phys. [2] LI, 236; Berzelius' Jahresber. XIII, 244. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXVI, 161. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 18; Berzelius' Jahresber. XXV, 495.

Pyromekonsäure. wänden von Filtrirpapier versehen war, bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur gereinigt. Die Säure wird so in grofsen durchsichtigen Tafeln erhalten, für welche Brown die Zusammensetzung $C_{10}H_4O_6$ bestätigte; sie löst sich leicht in Wasser und in Weingeist, und krystallisirt aus diesen Lösungen in ziemlich grofsen vierseitigen Prismen; schwach saure Reaction behält sie noch nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser. Bei 100° verflüchtigt sie sich allmälig vollständig, wenn sie von Paramekonsäure ganz frei ist; sie giebt mit Eisenoxydsalzen tief rothe Färbung, mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlormangan oder schwefels. Magnesia, selbst bei Zusatz von etwas Ammoniak, keine Fällung, mit Quecksilberchlorid nach einiger Zeit einen weifsen amorphen, beim Kochen sich wieder lösenden Niederschlag. Wird eine heifse wässerige Lösung der Pyromekonsäure mit überschüssiger concentrirter Kalilösung versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, welche die unveränderte Säure enthalten; mit Ammoniak tritt dasselbe ein; in beiden Fällen färbt sich die Flüssigkeit beinahe schwarz. — Aus einer Mischung von warmer ammoniakalischer Lösung der Pyromekonsäure mit essigs. Baryt scheidet sich der pyromekons. Baryt bald in kleinen farblosen seideartigen Nadeln ab, $BaO, C_{10}H_3O_5 + HO$; dieses Salz ist unter den Erdsalzen der Pyromekonsäure am löslichsten in Wasser (100 bei 15°,5 gesättigte Lösung enthalten 2,5 Salz); beim Verdunsten der Lösung im leeren Raume krystallisirt es in kurzen gelblichen Prismen; es löst sich nur wenig in Weingeist, reagirt, wie alle pyromekons. Salze, stark alkalisch, und giebt mit Eisenchlorid schwache rothe Färbung. Bei 100° verliert es Nichts an Gewicht, stärker erhitzt verbrennt es mit schwacher Feuererscheinung, ohne vorher zu schmelzen. — Eine alkoholische Lösung von salpeters. Strontian giebt mit einer ebensolchen ammoniakalisch gemachten von Pyromekonsäure sogleich einen Niederschlag von kleinen seideartigen Nadeln, der aus Wasser umkrystallisirt gelbliche sternförmige Grup-

pen bildet. Das Salz, $SrO, C_{10}H_3O_5 + HO$, ist in Wasser und in Weingeist in der Kälte wenig, in der Wärme reichlicher löslich (100 bei 20° gesättigte wässerige Lösung enthalten 1,3 Salz) und verhält sich in höherer Temperatur wie das vorhergehende. — Eine warme ammoniakalische Lösung von Pyromekonsäure giebt mit essigs. Kalk kleine, farblose, seideartige Nadeln $CaO, C_{10}H_3O_5 + HO$ (bei 100° getrocknet), die in kochendem Weingeist wenig, in Wasser leichter löslich sind (100 bei 15°,5 gesättigte wässerige Lösung enthalten 0,31 Salz). — Warme wässerige Lösung von Pyromekonsäure giebt mit essigs. Magnesia einen weifsen amorphen, in Wasser und in Weingeist wenig löslichen Niederschlag, der bei 100° Nichts an Gewicht verliert und $MgO, C_{10}H_3O_5$ ist. — Eine warme, ammoniakalisch gemachte Lösung von Pyromekonsäure giebt mit essigs. Bleioxyd sogleich einen dichten krystallinischen Niederschlag, welcher in heifsem Wasser wenig, in Weingeist noch weniger löslich ist, am Tageslicht schnell gelb wird, bei 100° Nichts an Gewicht verliert, und die Zusammensetzung $PbO, C_{10}H_3O_5$ hat. — Eine warme wässerige Lösung von Pyromekonsäure giebt mit schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak sogleich einen Niederschlag von glänzenden grünen Nadeln, die in Wasser und in Weingeist nur wenig löslich sind, bei 100° Nichts verlieren und $CuO, C_{10}H_3O_5$ sind. — Die von Stenhouse durch Kochen von Pyromekonsäure mit Eisenoxydhydrat oder schwefels. Eisenoxyd erhaltene braunrothe Verbindung läfst sich nach Brown auch so erhalten, dafs man einer heifsen concentrirten wässerigen Lösung der Säure Eisenchlorid zusetzt, wo sich die Verbindung allmälig in zinnoberrothen Krystallen, bei 100° getrocknet $Fe_2O_3, 3\ C_{10}H_3O_5$, absetzt, welche die von Stenhouse angegebenen Eigenschaften zeigen. — Die Bildung von Pyromekonsäure-Aether durch Einwirkung von salzs. Gas auf eine Lösung der Säure in wasserfreiem Weingeist gelang nicht; die Säure schied sich unverändert ab.

Pyromekonsäure.

Pyromekonsäure.

Krystallisirte Pyromekonsäure, in der Kälte mit starker Salpetersäure befeuchtet, wird weifs und gelatinös, salpetrige Säure entwickelt sich, und bei mäfsiger Erwärmung tritt lebhafte Einwirkung ein, unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure. — Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf Pyromekonsäure nicht ein, bei gelindem Erwärmen tritt Lösung ein und beim Erkalten scheidet sich die Pyromekonsäure wieder ab. — Versuche, durch Einwirkung von Chlor Substitutionsproducte der Pyromekonsäure zu erhalten, gelangen nicht, da letztere dabei stets vollständig zersetzt wurde; unter den Zersetzungsproducten fand sich etwas Oxalsäure. — Bromwasser wird von überschüssiger starker wässeriger Lösung der Pyromekonsäure schnell aufgenommen; aus der farblosen Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit kleine farblose Prismen von *Brompyromekonsäure* $C_{10}H_3BrO_6$ ab. (Bei überschüssigem Bromwasser bildete sich diese Säure nicht, und in der abgedampften, schwarz gewordenen Flüssigkeit fand sich Oxalsäure). Diese ist wenig löslich in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser, röthet Lackmuspapier schwach, löst sich leicht in siedendem Weingeist und krystallisirt aus dieser Lösung in faserigen Tafeln oder kurzen Prismen; sie giebt mit Eisenoxydsalzen tiefpurpurrothe Färbung, mit salpeters. Silberoxyd keinen Niederschlag (sie reducirt beim Kochen das Silberoxyd nicht), mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und schwefels. Magnesia, selbst bei Zusatz von Ammoniak, keine Fällung, mit schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak erst in der Hitze einen bläulichen Niederschlag. Durch Salpetersäure wird sie unter Aufbrausen zersetzt, durch Schwefelsäure ohne ersichtliche Zersetzung gelöst. Die Säure schmilzt beim Erhitzen und schwärzt sich dann unter Entwickelung von Bromwasserstoff; bei längerem Erhitzen sublimirt eine weifse krystallinische Substanz. Eine warme weingeistige Lösung der Säure giebt mit weingeistigem essigs. Beioxyd einen weifsen Niederschlag von kleinen, in Wasser und in Weingeist unlöslichen Nadeln, die bei 100° Nichts an Gewicht verlieren und $PbO, C_{10}H_2BrO_5$

+ HO sind. — Ueber ein Substitutionsproduct der Pyromekonsäure mit Jod will Brown später Genaueres mittheilen.

Gerland (1) theilte aus einer Untersuchung über die Benzaminsäure, Anthranilsäure und Carbanilsäure, welche im nächsten Jahresbericht zu besprechen sein wird, vorläufig mit, dafs die Anthranilsäure und die Benzaminsäure nur isomer, nicht identisch sind, und dafs die Anthranilsäure, wie A. W. Hofmann (2) früher vermuthet hatte, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine verdünnte warme wässerige Lösung der ersteren, bis kein Stickgas mehr entwickelt wird, zu Salicylsäure wird, welche aus der klar bleibenden Flüssigkeit beim Verdampfen derselben in langen Nadeln auskrystallisirt ($HO, C_{14}H_6NO_3 + NO_3 = HO, C_{14}H_5O_5 + HO + 2\,N$). Die Benzaminsäure giebt unter denselben Umständen keine Spur Salicylsäure. Salicylsäure.

Chiozza (3) hat die Einwirkung des Phosphorchlorids PCl_5 auf Salicylsäure untersucht, und gefunden, dafs die Zersetzung sich zwar zunächst in entsprechender Weise, wie für die von Cahours untersuchte Einwirkung des Phosphorchlorids auf andere Säuren, die Benzoësäure z. B. (vgl. S. 443), formuliren läfst, dafs aber das erste Zersetzungsproduct nicht unmittelbar zu Chlorwasserstoff und Chlorsalicyl zerfällt, und die nachher bewirkte Spaltung des Zersetzungsproducts nicht Chlorsalicyl, sondern die mit diesem isomere *Chlorbenzoësäure* giebt. Bei der Destillation der durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf Salicylsäure erhaltenen Flüssigkeit steigt der Siedepunct rasch und zuletzt bläht sich der Rückstand stark auf und hinterläfst er leichte Kohle. Wird bei der Rectification des Destillats nur das bei 200 bis 250° Uebergehende aufgefangen, so er-

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 133. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 361; Chem. Soc. Qu. J. III, 235. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 102; im Ausz. Compt. rend. XXXIV, 850; Instit. 1852, 174; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 317; J. pr. Chem. LVII, 28; Pharm. Centr. 1852, 575; Chem. Gaz. 1852, 319.

Salicylsäure. hält man eine ölartige, das Licht stark brechende, erstickend riechende Flüssigkeit, die durch kaltes Wasser nur langsam zersetzt, durch siedendes Wasser sogleich zu Chlorwasserstoff und Chlorbenzoësäure wird. Der ölartige Körper war nicht rein zu erhalten, mufs indefs nach dieser Zersetzung $C_{14}H_5ClO_4$, HCl sein. Die Chlorbenzoësäure, $C_{14}H_5ClO_4$, welche schon Stenhouse (1) durch Einwirkung von Chlor auf Benzoësäure dargestellt hatte, bildet schöne glänzende Nadeln, die sich ziemlich leicht in siedendem, fast gar nicht in kaltem Wasser lösen; ihr Schmelzpunct liegt um einige Grade höher als der der Benzoësäure; sie sublimirt ohne Zersetzung. Sie ist gänzlich verschieden von dem damit isomeren, von Piria als Chlorsalicyl bezeichneten Körper; ihr Silberoxydsalz, welches sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidet, ist $AgO, C_{14}H_4ClO_3$, und ihr Barytsalz ergab die Zusammensetzung $BaO, C_{14}H_4ClO_3$.

Nitrozimmtsäure. Chiozza (2) hat ferner die Einwirkung des Schwefelammoniums auf Nitrozimmtsäure untersucht, und ist zu anderen Resultaten gekommen, als E. Kopp (3), welcher bei Einwirkung von Schwefelammonium auf eine alkoholische Lösung von Nitrozimmtsäure die Bildung einer in Warzen krystallisirenden organischen Base und eines gelben Harzes beobachtete. Nach Chiozza scheidet sich bei dem Sieden einer Lösung von Nitrozimmtsäure in wässrigem Schwefelammonium bald reichlich Schwefel aus, und wird dann das Product mit schwach überschüssiger Salzsäure versetzt, so erhält man eine stark gefärbte Flüssigkeit, die filtrirt und bei gelinder Wärme eingedampft kleine braune Krystalle giebt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der letzteren aus siedendem Wasser erhält man weifse seideartige Nadeln, bei 100° getrocknet $C_{18}H_7NO_2$, welche Chiozza als *Carbostyril* bezeichnet. Die Bildung derselben aus der Nitrozimmtsäure $C_{18}H_7NO_8$

(1) Ann. Ch. Pharm. LV, 1; Berzelius' Jahresber. XXVI, 445. — (2) Compt. rend. XXXIV, 598; Instit. 1852, 255; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 117; J. pr. Chem. LVI, 339; Pharm. Centr. 1852, 426. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 737.

könnte man einfach als auf Desoxydation beruhend betrachten; Chiozza hält es indefs für wahrscheinlicher, dafs sich zuerst eine Säure $C_{18}H_9NO_4$ bilde und aus dieser durch Austreten von 2 HO des Carbostyril entstehe. Letzteres hat indifferenten Charakter, löst sich ziemlich leicht in siedendem, fast gar nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether, in Salzsäure leichter als in reinem Wasser; es ist unlöslich in Ammoniak, leicht und ohne Zersetzung löslich in concentrirter Kalilauge; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es nicht verändert und durch Ammoniak wieder krystallinisch abgeschieden. Beim Kochen mit Silberoxyd bildet es mit diesem eine in siedendem Wasser unlösliche Verbindung. Erhitzt schmilzt es zu einem farblosen, beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrenden Oel; länger erhitzt sublimirt es unzersetzt zu glänzenden Nadeln. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt es kein Ammoniak, sondern eine dem Anilin ähnliche und auch an es erinnernd riechende Base. Chiozza betrachtet das Carbostyril als das Nitryl einer der Carbanilsäure ähnlichen Säure, welche an der Stelle des Anilins Styrilin (die aus Nitrostyrol durch Reduction zu erhaltende Base) enthalte; wie das Carbanil $C_{14}H_5NO_2$ sich zu Carbanilsäure $C_{14}H_7NO_4$ verhalte, so das Carbostyril $C_{18}H_7NO_2$ zu jener Säure $C_{18}H_9NO_4$. Nitrozimmtsäure.

Von dem Milchsäureäther giebt Strecker (1) an, dafs derselbe durch Destillation von trockenem milchs. Kalk mit ätherschwefels. Kali erhalten wird, aber in Berührung mit Wasser leicht zu Milchsäure und Weingeist zerfällt. Er ist eine farblose dünne Flüssigkeit von schwachem Geruch. Er löst Chlorcalcium in grofser Menge zu einer syrupdicken Flüssigkeit, aus welcher sich in der Kälte farblose Krystallnadeln $C_{20}H_{20}O_{12} + CaCl = 2\,(C_4H_5O,\ C_6H_5O_5) + CaCl$ abscheiden; bei gelindem Erhitzen dieser Chlor- Milchsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 247; Pharm. Centr. 1852, 428; Arch. ph. nat. XX, 65.

Milchsäure. calciumverbindung erhält man reinen neutralen Milchsäureäther, der aber mit Wasser gemischt eine sogleich sauer reagirende Flüssigkeit giebt. Die Zusammensetzung dieser Verbindung spricht dafür, dafs die Milchsäure als eine zweibasische Säure zu betrachten ist, und einen weiteren Beweis für diese Ansicht fand Strecker in der Existenz eines Doppelsalzes dieser Säure, welches Kali und Kalk enthält. Wird eine Lösung von milchs. Kalk zur Hälfte mit kohlens. Kali ausgefällt und die Flüssigkeit eingedampft, so scheiden sich aus der heifsen concentrirten Lösung farblose harte Krystalle KO, CaO, $C_{12}H_{10}O_{10}$ aus, die sich leicht in Wasser lösen; aus der verdünnten Lösung krystallisirt milchs. Kalk, aber durch Eindampfen der Lösung kann das Doppelsalz wieder erhalten werden.

Homolactinsäure. Cloëz (1) untersuchte eine eigenthümliche Säure, welche bei Bereitung des Knallquecksilbers, durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Weingeist bei Gegenwart von salpeters. Quecksilber, in der vom ausgeschiedenen Knallquecksilber getrennten Flüssigkeit bleibt. Wird diese Flüssigkeit mit kohlens. Kalk gesättigt und das Filtrat im Wasserbad der Destillation unterworfen, so gehen Aldehyd, Salpeteräther, Ameisenäther und Essigäther in das Destillat über, und es bleibt ein syrupdicker, schwarzer, nach Caramel riechender Rückstand, welcher viel salpeters. und ameisens. Kalk, etwas essigs. Kalk und das Kalksalz der eigenthümlichen Säure enthält. Bei freiwilliger Verdunstung dieses Rückstands entsteht eine krystallinische Masse, aus welcher man den gelöst bleibenden salpeters. Kalk durch Abgiefsen und Waschen mit Weingeist entfernt; den Rückstand löst man in Wasser, fällt den Kalk genau mittelst Oxalsäure aus, und destillirt aus dem Filtrat die Ameisensäure und die Essigsäure ab, wobei ein bräunlich gefärbter, stark saurer Syrup zurückbleibt. Diese unreine Säure wird

(1) Compt. rend. XXXIV, 364; Instit. 1852, 73; Arch. phys. nat. XIX, 309; J. pr. Chem. LV, 483; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 282; Pharm. Centr. 1852, 291.

mittelst mit Salzsäure ausgewaschener Thierkohle entfärbt, an Kalk gebunden und das Kalksalz durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt; es bildet zusammengewachsene leichte kleine Warzen und gleicht dem milchs. Kalk, von welchem es sich indefs durch seine Unlöslichkeit in siedendem Weingeist unterscheidet. Durch Zersetzung des reinen Kalksalzes mittelst Oxalsäure erhält man eine farblose Säure, die im Wasserbade und dann im leeren Raume über Schwefelsäure bei 66° möglichst concentrirt einen farb- und geruchlosen Syrup von 1,197 spec. Gew. bei 13° und der Zusammensetzung $C_4H_4O_6$ bildet. Mit Rücksicht darauf, dafs diese Säure der Milchsäure $C_6H_6O_6$ homolog ist, bezeichnet Cloëz die erstere als *Homolactinsäure* (1). Diese Säure zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an, sie ist löslich in Alkohol und in Aether; sie coagulirt die Milch; sie löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. In geschlossenem Raume über 200° erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung weifser, sich zu einem weifsen Körper verdichtender Dämpfe, und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Das Silbersalz dieser Säure krystallisirt in langen dünnen farblosen Blättern, $AgO, C_4H_3O_5$, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. Homolactinsäure.

Ueber *Liquor ferri acetici* hat Bolle (2), über *Tinctura ferri acetici aetherea* Gonnermann (3), über *Tinctura cupri acetici* (4) und *Tinctura ferri acetici Rademacheri* (5) Wackenroder Mittheilungen gemacht. Essigsäure.

Nach Völckel (6) wird das Aceton, wie durch Aetzkali, so auch durch Aetzkalk zu Xylitöl (7) umgewandelt ($2\,C_6H_6O_2 - 3\,HO = C_{12}H_9O$). Beim Zusammenbringen von Aceton mit feingeriebenem Kalk zeigt sich Anfangs Aceton.

(1) Die Zusammensetzung der Homolactinsäure ist dieselbe wie die der von Socoloff und Strecker (Jahresber. f. 1851, 460) untersuchten Glycolsäure. — (2) Arch. Pharm. [2] LXX, 264; Pharm. Centr. 1852, 559. — (3) Arch. Pharm. [2] LXX, 136. — (4) Arch. Pharm. [2] LXX, 260; Pharm. Centr. 1852, 543. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXI, 156; Pharm. Centr. 1852, 687. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 63. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1851, 499.

Aceton. keine Einwirkung; im Verlauf einiger Wochen verschwindet das erstere, indem es mit dem Kalk eine feste Masse bildet, aus welcher sich im Wasserbad nur wenig Aceton abdestilliren läfst. Bei Zusatz von Wasser löscht sich der Kalk, eine kleine Menge Aceton läfst sich nun abdestilliren, und bei fortgesetztem Erhitzen geht mit dem Wasser ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, welches für sich etwas über 100° zu sieden anfängt, aber gröfstentheils erst zwischen 200 und 220° übergeht; aus der rückständigen Kalkmasse kann durch Salzsäure eine kleine Menge eines gefärbten Harzes abgeschieden werden. Ebenso, wie Aceton, verhält sich der nach Völckel's Ansicht mit dem letzteren isomere Xylit (1). Auf dieser Zersetzung des Acetons und Xylits, die in der Wärme schneller vor sich geht, beruht nach Völckel die Reinigung des Holzgeists durch Destillation über Aetzkalk.

Propionsäure o. Metacetonsäure. R. W. Forster (2) erhielt bei einem Versuch, Metacetonsäure nach Keller's Verfahren (3) darzustellen, letztere nicht. Er liefs das Gemenge aus Kleie, Lederschnitzeln, kohlens. Kalk und Wasser drei Wochen lang an einem mäfsig warmem Orte stehen; die sich bei der Gährung bildende Säure schien ihm vorzugsweise Ameisensäure zu sein.

Valeriansäure. Veranlafst durch Dessaignes' Angabe (4), dafs sich die in Valerianawurzel fertig gebildete Valeriansäure gegen Salpetersäure etwas anders verhalte, als die aus Amyloxydhydrat durch Oxydation künstlich dargestellte, untersuchte Erdmann (5) das Verhalten beider Arten Valeriansäure im polarisirten Lichte, fand aber an beiden nicht das geringste Rotationsvermögen.

Capronsäure; Caprylsäure; Caprinsäure. A. Müller (6) fand bei Untersuchung des Fuselöls, welches bei der Destillation von Weingeist aus gegohrener Runkelrübenzucker-Melasse erhalten war, den sauren, durch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 498. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 28; J. pr. Chem. LVI, 248. — (3) Jahresber. f. 1850, 396. — (4) Jahresber. f. 1851, 439. — (5) J. pr. Chem. LV, 192. — (6) J. pr. Chem. LVI, 103.

kohlens. Kali entziehbaren Bestandtheil vorzugsweise aus Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4$ und Capronsäure $C_{12}H_{12}O_4$ bestehend, welchen vielleicht auch etwas einer fetten Säure von höherem Atomgewicht und wohl auch Buttersäure beigemischt war. Der neutrale Bestandtheil, welcher bei Behandlung des Fuselöls mit kohlens. Kali als braunes, aromatisch riechendes Oel oben aufschwamm, enthielt vorzugsweise einen bei 255 bis 260° siedenden ölartigen Körper, vielleicht eine ätherartige Verbindung, die aber von Müller nicht genauer erforscht wurde. Capronsäure; Caprylsäure; Caprinsäure.

Rowney hatte früher (1) in dem Fuselöl aus schottischen Brennereien Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_4$ gefunden und dabei angegeben, in demselben sei auch noch eine andere fette Säure enthalten. Er hat jetzt (2) die letztere genauer als Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4$ bestimmt. Er erhielt diese aus dem bei 190 bis 220° siedenden Theil des Fuselöls (in dem bei höherer Temperatur siedenden Theil ist vorzugsweise Caprinsäure enthalten) durch Zersetzung desselben mittelst siedender Aetzkalilauge, Abscheiden des sauren Bestandtheils mittelst verdünnter Schwefelsäure, Lösen des sich abscheidenden öligen Gemenges von Säuren in Ammoniak, Fällen mit Chlorbaryum und fractionirtes Krystallisiren der Barytsalze, wo zuerst caprins. Baryt, dann aus der Mutterlauge capryls. Baryt krystallisirte.

Chiozza (3) hat eine Verbindung von Pelargonsäure mit Stickoxyd untersucht, welche er bei einem Versuch, nach dem von Gerhardt (4) angegebenen Verfahren Pelargonsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Rautenöl darzustellen, erhielt, und die sich sowohl bei Behandlung des Rautenöls mit einem gleichen Gewicht käuflicher Salpetersäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt war, als bei Behandlung mit reiner Salpetersäure Pelargonsäure.

(1) Jahresber. f. 1851, 442. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 22; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 246. — (3) Compt. rend. XXXV, 797; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 225; J. pr. Chem. LVIII, 216; Pharm. Centr. 1853, 56. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 720 f.

Pelargonsäure.

bildete. Die nach 3- bis 4stündigem Sieden von der Salpetersäure abgenommene ölartige Schichte wurde mit concentrirter Aetzkalilauge behandelt; es bildete sich eine Art syrupdicker, stark gefärbter Emulsion, in welcher ein krystallinischer Niederschlag suspendirt war, dessen Menge auf Zusatz von mehr Wasser zunahm. Der von der Flüssigkeit (die zur Darstellung der Pelargonsäure verwendet wurde) getrennte Niederschlag wurde durch Behandlung mit Aether von einem ihm anhängenden neutralen Oel gereinigt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen schön gelben, stark glänzenden quadratischen Tafeln lösen sich in Wasser und in Weingeist in der Kälte sehr wenig, beim Sieden leicht; bei raschem Erhitzen brennen sie ab wie ein Gemenge aus Salpeter und Kohle, und hinterlassen sie kohlens. Kali. Aus dieser Kaliverbindung scheidet sich nach dem Lösen in siedendem Wasser und Zusatz einer verdünnten Mineralsäure die darin enthaltene Säure als schweres, schwach gelblich gefärbtes, schwach und der Pelargonsäure unähnlich riechendes Oel ab; diese Säure hat, mit siedendem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet (Chlorcalcium ist darin etwas löslich und defshalb zum Trocknen nicht anzuwenden), die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_4, 2NO_2$; sie macht auf Leinen einen gelben Fleck, auf Papier einen beim Erwärmen verschwindenden Fettfleck; bei dem Erhitzen entwickelt sie plötzlich reichlich Stickoxyd, welchem brennbare Gase beigemengt sind. Direct, durch Einwirkung von Stickoxyd auf Pelargonsäure, liefs sich diese Säure nicht darstellen, und Chiozza vermuthet, dafs dieselbe durch die Einwirkung des Kalis auf die Oxydationsproducte des Rautenöls entstehe. Die Salze dieser Säure sind alle in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Das Natronsalz bildet gelbe, denen des Kalisalzes ähnliche Blättchen; das Ammoniaksalz bildet glänzende, in die Länge gezogene Blättchen und ist so schwer löslich, dafs ein mit der freien Säure getränktes Papier bei dem Eintauchen in eine selbst mit dem 1000fachen Volum Was-

ser verdünnte Ammoniakflüssigkeit gelb und undurchsichtig wird. Das Barytsalz, durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet ein gelbes, sehr leichtes Pulver $BaO, C_{18}H_{17}O_3, 2NO_2$; das Silbersalz, von entsprechender Zusammensetzung und ähnlichem Aussehen wie das Barytsalz, brennt beim Erhitzen mit grünlicher Flamme. Pelargonsäure.

R. Wagner (1) empfiehlt, Behufs der Darstellung von rohem, wegen seines Geruchs nach Quitten vielleicht in der Parfumerie brauchbarem pelargons. Aethyloxyd (2), Rautenöl mit der doppelten Menge sehr verdünnter Salpetersäure bis zum beginnenden Sieden zu erhitzen, wo nach einiger Zeit Theilung der Flüssigkeit in zwei Schichten eintritt, die untere Schichte im Chlorzinkbad von dem gröfsten Theile der beigemischten Salpetersäure zu befreien, die in der Flüssigkeit befindlichen weifsen Flocken (wahrscheinlich Fettsäure) abzufiltriren, und die saure Flüssigkeit mit Weingeist gemischt längere Zeit bei gelinder Wärme zu digeriren, um eine weingeistige Lösung von pelargons. Aethyloxyd zu bilden. Noch vortheilhafter dürfte seiner Ansicht nach für die Darstellung einer solchen Lösung von der Oelsäure (3) auszugehen sein.

Delffs (4) hat das Aceton der Cocinsäure, der nach Saint-Èvre (5) in dem Cocofsnufsöl enthaltenen Säure $C_{22}H_{22}O_4$, untersucht, und die Untersuchung der Acetone einiger anderen fetten Säuren veranlafst. Er hält es bei der Darstellung von Acetonen, um die Beimengung von Kohlenwasserstoffen zu verhüten, für zweckmäfsig, die Säuren nicht mit einem Ueberschufs von Kalk oder Baryt, son- Cocinsäure.

(1) J. pr. Chem. LVII, 440; Pharm. Centr. 1853, 94. — (2) H. Schwarz (Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 82) giebt an, in einer unter der Bezeichnung *Ungarweinöl* verkauften, zur Nachbildung von Cognac dienenden Essenz wesentlich önanthsaures Aethyloxyd gefunden zu haben. — (3) Ueber die Bildung der Pelargonsäure aus Oelsäure vgl. Redtenbacher in Ann. Ch. Pharm. LIX, 52. — (4) Pogg. Ann. LXXXVI, 587; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 289; J. pr. Chem. LVII, 365; Pharm. Centr. 1852, 705. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 560.

Cocinsäure. dern mit einer dieser Basen zu neutralem Salz vereinigt zu destilliren; er hält es nicht für nothwendig, die Säuren selbst zu reinigen, sondern zieht vor, die verseiften Fette mit Chlorcalcium zu fällen, den ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Niederschlag der Destillation zu unterwerfen, und aus dem Destillat ein reines Aceton durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem wasserfreiem Weingeist, bis der Schmelzpunkt des Auskrystallisirenden constant bleibt, zu gewinnen. Das in dieser Art dargestellte *Cocinon*, $C_{42}H_{42}O_2$, krystallisirt in leichten, blendend weifsen Schuppen, schmilzt bei 58° (1), und erstarrt zu einer krystallinischen wallrathähnlichen Masse; es ist geruch- und geschmacklos, löst sich leichter in Aether, als in wasserfreiem Alkohol; sein Siedepunkt liegt erst über dem des Quecksilbers.

Laurostearinsäure. Overbeck (2) hat auf Delffs' Veranlassung das Laurostearon und das Myriston untersucht. — Das aus der in den Lorbeeren nach Marsson's (3) Untersuchung enthaltenen Laurostearinsäure $C_{24}H_{24}O_4$ sich ableitende *Laurostearon* $C_{46}H_{46}O_2$, in ähnlicher Weise wie das sogleich zu besprechende Myriston dargestellt, krystallisirt in blendend weifsen Schuppen, schmilzt bei 66°, erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse, und wird beim Zerreiben stark electrisch. — Zur Darstellung des *Myristons* $C_{50}H_{50}O_2$ (4) wurde käufliche Muscatbutter in Aether gelöst, das auskrystallisirende unreine Myristin wiederholt umkrystallisirt, durch längeres Schmelzen im Wasserbad von anhängendem flüchtigem Oel befreit, nochmals aus einer Mischung von gleichviel Aether und 96 procentigem Weingeist krystallisirt, und mit Natron verseift; die heifse Lösung der Seife wurde

Myristinsäure.

(1) Delffs macht darauf aufmerksam, dafs die Schmelzpunkte des Cocinons, des Laurostearons und des Myristons regelmäfsig eine Differenz um 8 bis 9° für eine Zusammensetzungs-Differenz um C_4H_4 zeigen. — (2) Pogg. Ann. LXXXVI, 591; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 289; J. pr. Chem. LVII, 366; Pharm. Centr. 1852, 705. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLI, 329; Berzelius' Jahresber. XXIII, 395. — (4) Diese Formel giebt Overbeck; da aber die Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ ist, mufs das Myriston $C_{54}H_{54}O_2$ sein.

mit heifser Chlorcalciumlösung gefällt, der myristins. Kalk bei 100° getrocknet und in kleinen Mengen bei vorsichtiger Erwärmung der Destillation unterworfen, bis braungefärbte Tropfen überzugehen anfingen; das übergegangene, in farblosen Tropfen erstarrende Myriston wurde nochmals aus wasserfreiem Alkohol, unter Beihülfe von Thierkohle, umkrystallisirt. So dargestellt bildet es blendend weifse, perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Schuppen; es schmilzt bei 75°, erstarrt strahlig krystallinisch, und wird beim Zerreiben stark electrisch. Myristinsäure.

Aus dem Wallrath hatte Chevreul (1) durch Verseifung eine dem Alkohol sich ähnlich verhaltende Substanz, das Aethal $C_{32}H_{34}O_2$, erhalten, neben fetter Säure, die er für ein Gemenge von Margarinsäure und Oelsäure hielt. Dumas und Stas (2) hatten später gefunden, dafs das Aethal bei dem Erhitzen mit Kali-Kalk zu einer Säure, Aethalsäure $C_{32}H_{32}O_4$, wird, und L. Smith (3) hatte gefunden, dafs dieselbe Säure neben Aethal bei der Verseifung des Wallraths erhalten wird. Seitdem betrachtete man im Allgemeinen den Wallrath als aus äthals. Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O$, $C_{32}H_{31}O_3$, bestehend, und bezeichnete diese Verbindung im reineren Zustande als Cetin. Aethalsäure. Wallrath.

Dafs dieses s. g. Cetin bei der Verseifung nicht Eine, sondern mehrere fette Säuren gebe, hatte Heintz schon früher (4) behauptet. Er hat später (5) eine ausführliche Untersuchung des Wallraths veröffentlicht. Er verseifte käuflichen Wallrath durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung (diese enthielt etwa $^1/_6$ des Gewichts des Wallraths an trockenem Aetzkali) bis zur vollständigen Lösung, de-

(1) Recherches sur les corps gras, 170. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXXIII, 124; Berzelius' Jahresber. XXI, 560. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLII, 241; Berzelius' Jahresber. XXIII, 671. — (4) Jahresber. f. 1851, 447. — (5) Pogg. Ann. LXXXVII, 21. 267; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 326; J. pr. Chem. LVII, 30; Pharm. Centr. 1852, 583; Chem. Gaz. 1852, 321; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 361; J. pharm. [3] XXII, 471; Instit. 1852, 365. Ueber die Verseifung des Wallraths und das Aethal vgl. auch Fridau's Untersuchungen über Cetylverbindungen.

Aethalsäure. Wallrath.

stillirte nach Zusatz von Wasser den Alkohol ab, und zersetzte die rückständige Seife durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. In der hierbei erhaltenen wässerigen Flüssigkeit fand er eine sehr geringe Menge Glycerin. Die durch Schwefelsäure abgeschiedene fette Masse löste er in heifsem Alkohol, versetzte die Lösung mit schwach überschüssigem Ammoniak und dann mit einer concentrirten siedenden Lösung von Chlorbaryum. Der hierbei entstehende Niederschlag *(a)* wurde heifs abfiltrirt und im Wasserbadtrichter mit heifsem Alkohol ausgewaschen, bis dieser kein Aethal mehr auszog; aus der davon getrennten alkoholischen Flüssigkeit wurde eine weitere Quantität Barytsalz *(b)* erhalten, indem der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Aether ausgewaschen wurde; in der ätherischen Lösung war Aethal und noch eine geringe Menge Barytsalz *(c)* enthalten. Aus dem beim Abdestilliren des Aethers aus der letzteren Lösung bleibenden Rückstand wurde das Aethal durch Ausziehen des noch in der Masse enthaltenen Baryts mittelst kochender verdünnter Salzsäure und oft wiederholtes Umkrystallisiren des Rückstands aus Alkohol rein dargestellt (bei dem Abkühlen der heifsgesättigten Lösung in Alkohol schied sich vor dem Aethal eine kleine Menge unzersetzten Wallraths in perlmutterglänzenden Schuppen ab); den Schmelzpunkt des reinen Aethals fand Heintz bei 49 bis 49°,5, und er bestätigte dafür die Zusammensetzung $C_{32}H_{34}O_2$. In der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher beim ersten Umkrystallisiren des Aethals dieses möglichst vollständig ausgeschieden worden war, waren neben etwas Aethal die Säuren vom Barytsalz *c* und ein anderer, bei 10 bis 12° schmelzender Körper $C_{18}H_{18}O_2$ enthalten, dessen Menge für eine genauere Untersuchung unzureichend war.

Die in den aufgezählten verschiedenen Portionen Barytsalz enthaltenen fetten Säuren suchte Heintz durch fractionirte Fällung (1) mit essigs. Bleioxyd und haupt-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 446. 639.

sächlich mit essigs. Baryt zu trennen. In dem in Alkohol schwerer löslichen Theile der in dem Barytsalz *a* (welches die bei weitem gröfsere Menge der bei der Verseifung des Wallraths auftretenden fetten Säuren enthielt) enthaltenen fetten Säuren fand er eine über 62° schmelzende Säure, die nicht näher untersucht werden konnte, aber nach seiner Vermuthung vielleicht Stearophansäure $C_{36}H_{36}O_4$ ist, Margarinsäure $C_{34}H_{34}O_4$ anscheinend in gröfster Menge, und Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ in geringerer Menge; in dem in Alkohol leichter löslichen Theile fand er, neben geringen Mengen der vorhergehenden Säuren, Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ und Cocinsäure $C_{26}H_{26}O_4$ (1) (aufserdem glaubte er darin mit Wahrscheinlichkeit geringe Spuren von Oelsäure, und eine geringe Menge eines indifferenten öligen, in heifsem Alkohol schwer löslichen, anscheinend aus $C_{28}H_{26}O_4$ bestehenden Körpers dargethan zu haben, von welchem letzteren er es dahin gestellt sein liefs, ob derselbe ein Product der Verseifung des Wallraths sei oder in demselben präexistire). — In dem Barytsalz *b* fand er, neben Oelsäure oder einer dieser ähnlichen Säure und geringen Mengen Margarinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure, eine von ihm als *Cetinsäure* bezeichnete, bei 53°,5 schmelzende, in concentrisch-gruppirten, perlmutterartig glänzenden Blättchen erstarrende Säure $C_{30}H_{30}O_4$. — In dem Barytsalz *c* fand er Cocinsäure, wahrscheinlich mit etwas Oelsäure. Aethalsäure. Wallrath.

Heintz hielt hiernach den reinen Wallrath für bestehend aus den mit den Aetherarten analogen Verbindungen, welche sich aus Stearophansäure, Margarinsäure, Pal-

(1) Als Cocinsäure bezeichnet Heintz nicht die von Saint Èvre (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 560) so benannte Säure, für welche der Letztere die Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_4$ gefunden hatte, sondern die von Bromeis (Ann. Ch. Pharm. XXXV, 277; Berzelius' Jahresber. XXI, 311) als Cocostalgsäure bezeichnete Säure, für welche die Analysen des Letztern, zuerst durch $C_{27}H_{27}O_4$ ausgedrückt, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet besser auf $C_{26}H_{26}O_4$ passen.

Aethalsäure. Wallrath. mitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure einerseits und Aethal andererseits ableiten. Er läugnete, dafs derselbe bei der Verseifung wesentlich Aethalsäure neben Aethal gebe, und auch die durch Einwirkung von Alkalien auf Aethal bei einer 220° nicht übersteigenden Temperatur sich bildende Säure, welche bisher als reine Aethalsäure betrachtet wurde, betrachtete Heintz als ein Säuregemenge. Aethalsäure, als eine eigenthümliche, bei 55° schmelzende Säure $C_{32}H_{32}O_4$ existire nicht (1).

Bald darauf (2) änderte Heintz die Deutung einzelner der im Vorstehenden mitgetheilten Resultate. Er glaubt gefunden zu haben, dafs die Margarinsäure nur eine Mischung von Stearinsäure und viel Palmitinsäure sei, und betrachtet sie demgemäfs nicht mehr als ein eigenthümliches Verseifungsproduct des Wallraths. Die von ihm aus letzterem erhaltene, über 62° schmelzende Säure (S. 505) betrachtet er als identisch mit der Stearinsäure. — Er untersuchte ausführlicher die Einwirkung von Kali-Kalk auf Aethal. Eine lebhaftere Einwirkung und Wasserstoffentwickelung beobachtete er jetzt erst bei 263 bis 275°, und die sich bildenden Säuren erkannte er als aus viel Palmitinsäure (3) und wenig Stearinsäure bestehend. Für die letztere eine ähnliche Entstehungsweise, wie die der Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ aus dem Aethal $C_{32}H_{34}O_2$, voraussetzend, nimmt er in dem Aethal (welches er also noch nicht rein dargestellt hatte) neben reinem Aethal (Cetyloxydhydrat $C_{32}H_{34}O_2$) einen analogen Körper $C_{36}H_{38}O_2$, *Stethal* oder *Stethyloxydhydrat*, als vorkommend an, und er betrachtet jetzt den Wallrath als bestehend aus den Verbindungen des Cetyloxyds und des Stethyloxyds mit Stearin-

(1) Vgl. das unter (3) Gesagte. — (2) In der S. 515 angef. Abhandl. — (3) Für die Palmitinsäure und die Aethalsäure, beide $C_{32}H_{32}O_4$, wurden früher die Schmelzpunkte verschieden angegeben, von mehreren Chemikern wurden diese Säuren indefs schon früher als identisch betrachtet. Heintz' Resultate über die Einwirkung von Kali-Kalk auf reines Aethal sind keineswegs dem früher darüber Angenommenen so entgegengesetzt, als dies namentlich seine früheren Angaben aussprechen.

säure, Palmitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure. Als mit der Cetinsäure identisch betrachtet er jetzt die von Walter (1) aus dem Behenöl erhaltene, als Behensäure bezeichnete Säure $C_{30}H_{30}O_4$. Aethalsäure. Wallrath.

Nach Piria (2) erhält man die dem Aceton entsprechende Verbindung aus der Aethalreihe, das *Aethalon* $C_{62}H_{62}O_2$, leicht durch Destillation von Aethalsäure mit überschüssigem Kalkhydrat und mehrmaliges Umkrystallisiren des Products aus siedendem Weingeist; es bildet kleine perlmutterglänzende Blättchen.

P. Duffy (3) hat das Stearin untersucht, und für es wie für einige ähnliche Fette die Existenz isomerer Modificationen erkannt, die sich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden. Er bereitete Stearin durch wiederholtes Umkrystallisiren von Hammeltalg aus Aether; bei den ersten 5 bis 6 Krystallisationen wurde das 10- bis 15fache, bei den folgenden bis zu dem 100fachen des Volums der zu lösenden Substanz an Aether angewendet; die Flüssigkeit wurde von dem bei dem Erkalten der Lösung sich Ausscheidenden getrennt, wenn die Temperatur auf 16° gesunken war. Das Stearin zeigte 5mal umkrystallisirt den Schmelzpunkt 61°,3, 17mal umkrystallisirt den Schmelzpunkt 63°, 32mal umkrystallisirt (wobei nur 8 Grm. Substanz erhalten wurden, während ursprünglich von 2 Kilogrm. Hammeltalg ausgegangen worden war) den Schmelzpunkt bei etwa 64°. Der Schmelzpunkt wurde bestimmt, indem ein an eine Platindraht-Schlinge angeschmolzenes Kügelchen der Substanz in Wasser erwärmt und die Bildung einer schmalen Schichte flüssigen Fetts um das Kügelchen beobachtet wurde (4). Stearin.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 569. — (2) Compt. rend. XXXIV, 140; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 281; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 249; J. pr. Chem. LV, 322; Pharm. Centr. 1852, 160. — (3) Chem. Soc. Qu. J. V, 197; J. pr. Chem. LVII, 335; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 291; Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXV, 284; Pharm. Centr. 1852, 817. — (4) Der Angabe von Heintz (Jahresber. f. 1849, 342) entgegen fand Duffy, dafs das Stearin, wenn es beim Erwärmen vollständig durchsichtig wird, sich auch ganz wie ein wirklich geschmolzener Körper verhält.

Stearin. Das zuletzt erhaltene Stearin zeigte also einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt, als für den des Stearins aus Hammeltalg gewöhnlich angegeben wird (62 bis 62°,25).

Das mit dem möglichst hohen Schmelzpunkt erhaltene, wie das noch etwas unreinere, bei 63° schmelzende Stearin zeigte nun folgende Aenderungen des Schmelzpunkts bei unveränderter Zusammensetzung. War das geschmolzene Stearin 4° und mehr über seinen Schmelzpunkt (63° bei dem von Duffy vorzugsweise untersuchten Stearin) erhitzt worden, so erstarrte es bei dem Erkalten meistens erst 12,2 bis 12°,8 unter seinem Schmelzpunkt. Wurde das so erstarrte Stearin wiederum um 1° über den Erstarrungspunkt erwärmt, so erlitt es, bei dieser niedrigeren Temperatur, Schmelzung, wurde aber, wenn die Temperatur constant blieb oder selbst stieg, alsbald wieder fest. Das bei 12°,2 unter dem gewöhnlichen Schmelzpunkt (vorübergehend) schmelzende Stearin bezeichnet Duffy als die erste Modification; ist diese wieder erstarrt, so ist das Stearin in die zweite Modification (die mit dem gewöhnlichen Schmelzpunkt) übergegangen. Duffy hält es für wahrscheinlich, der wahre Schmelzpunkt der ersten Modification möge mit dem Erstarrungspunkt der zweiten zusammenfallen; er fand, dafs bei längerem Verweilen des Stearins auf dieser Erstarrungstemperatur es aus der ersten in die zweite Modification übergeht. — Wird das Stearin nur 1 bis 2° über den gewöhnlichen Schmelzpunkt (den der zweiten Modification) erwärmt, so erstarrt es schon 1 bis 2° unter demselben, und zwar nicht plötzlich, wie das bei 12° unter diesem Schmelzpunkt erstarrende Stearin, sondern langsam und zu einer undurchsichtigeren zerreiblichen Masse. Es ist dann in eine dritte Modification übergegangen, deren Schmelzpunkt etwa 3°,5 über dem der zweiten (dem gewöhnlichen Schmelzpunkt) liegt. Diese dritte Modification, mit dem höchsten Schmelzpunkt, ist die eigentlich krystallinische Modification, und in dieser dritten Modification befindet sich das aus der ätherischen

Lösung ausgeschiedene Stearin. — Nach dem Schmelzen dieser dritten Modification bleibt das Stearin flüssig bis zum Erstarrungspunkt der ersten Modification; diese wird durch Schmelzen und alsbald erfolgendes Erstarren zur zweiten; letztere wird durch Schmelzen und Erhitzen um 4° und mehr über den Schmelzpunkt beim Erstarren zur ersten, durch Schmelzen und Erhitzen um 1 bis 2° über den Schmelzpunkt zur dritten Modification. Zwischen den Schmelzpunkten der ersten und der zweiten Modification bilden sich die zweite und die dritte, die zweite vorzugsweise in der Nähe des niederen, die dritte vorzugsweise in der Nähe des höheren Schmelzpunkts, ohne dafs indefs eine bestimmte Temperatur die Bildung der einen oder der anderen Modification scharf abgrenzte. — Bei unreinerem Stearin, z. B. solchem, dessen gewöhnlicher Schmelzpunkt bei 61° liegt, ist die dritte Modification nur durch Krystallisation aus einem Lösungsmittel darstellbar. Bei sehr reinem Stearin, für dessen erste Modification der Schmelzpunkt bei 52°, für dessen dritte er bei 69°,7 gefunden wurde, ist die zweite Modification nur schwierig zu erhalten. Dafs ganz reines Stearin indefs wirklich nur zwei Modificationen (die erste und die dritte) habe und die mittlere vielleicht nur eine Mischung sei, glaubt Duffy nicht. Stearin.

Das spec. Gewicht fand Duffy nicht wesentlich von der Reinheit abhängig, soweit auf diese aus dem Schmelzpunkt geschlossen werden kann, aber gröfser bei der dritten Modification als bei der zweiten, und bei der zweiten gröfser als bei der ersten. Für Stearin, welches in der dritten Modification den Schmelzpunkt S zeigte, fand er für t^0, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit, das spec. Gew. der ersten, zweiten und dritten Modification, wie dies unter 1, 2 und 3 angegeben ist.

Stearin.

S	t	1	2	3	flüssig
65°	15	0,9872	—	—	—
66,5	15	0,9877	—	—	—
	15	0,9867	1,0101	1,0178	—
	15	—	—	1,0179	—
69,7	51,5	0,9600	—	1,0090	—
	65,5	—	—	0,9931	0,9245
	68,2	—	—	0,9746	—

Solche drei Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt zeigten sich auch bei anderen Fetten als dem Stearin aus Hammeltalg. Aus 2 Kilogrm. Ochsentalg erhielt Duffy durch 18maliges Umkrystallisiren aus Aether 1 Grm. bei 63° schmelzende Substanz, welche sich dem aus Hammeltalg dargestellten Stearin mit demselben Schmelzpunkt gleich verhielt. Bei beiden Arten Stearin zeigte bei noch so häufigem Umkrystallisiren aus Aether das in diesem gelöst Bleibende einen 2 bis 3° niedrigeren Schmelzpunkt als das Auskrystallisirte. — Ein Pflanzentalg von unbekanntem Ursprung gab, 1mal aus Alkohol und 5mal aus Aether umkrystallisirt, ein dem Stearin ähnliches Glycerinfett, an welchen sich gleichfalls verschiedene Modificationen, die mittlere (zweite) jedoch nur auf indirectere Art, nachweisen liefsen. Bei diesem Fett, wie bei dem Stearin aus Hammeltalg und aus Ochsentalg, bildete sich die erste Modification beim Erstarrungspunkt rasch in strahligen Warzen, die zweite mit blättrigem, die dritte mit vollkommen krystallinischem Ansehen. — Derartige Modificationen mit verschiedenem Schmelzpunkt liefsen sich auch nachweisen bei Palmitin (aus Palmöl durch 12- bis 13maliges Umkrystallisiren aus Aether dargestellt), Margarin aus Butter und s. g. Margarin aus Menschenfett (durch 1maliges Umkrystallisiren aus Alkohol und 2maliges aus Aether dargestellt); hingegen nicht bei Cocinin und den andern nach diesem in der folgenden Tabelle aufgezählten Substanzen, wo die von Duffy ermittelten Schmelzpunkte zusammengestellt sind.

Stearin.

	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt d. Modification 1	2	3
Stearin aus Hammeltalg . . .	51°,7	52°,0	64°,2 ?	69°,7
Stearin aus Ochsentalg . . .	50°,5	51°,0	63°,0	67°,0
Festes Fett aus Pflanzentalg . .	45°,0	45°,6	62°,0	64°,5
Palmitin aus Palmöl	45°,5	46°,0	61°,7	62°,8
Margarin aus Butter	40°,0	40°,5	51°,0	52°,6
Margarin ? aus Menschenfett . .	43°,5	44°,2	54°,5	56°,0

	Erstarrungsp.	Schmelzpunkt		Erstarrungsp.	Schmelzpunkt
Cocinin . . .	29°,3	33°,5	Stearinsäureäther .	33°,0	33°,7
Elaïdin . . .	23°,7 ?	38°,0	Cerotinsäureäther .	60°,0	60°,3
	28°,0 ?		Cerotin . . .	81°,0	81°,0
Stearinsäure . .	65°,8	68°,0	Ceroten . .	57°,0	57°,8
Palmitinsäure . .	59°,0	61°,0	Chinesisches Wachs	80°,5	81°,0
Margarinsäure aus Butter	50°,5	52°,3	Paraffin . .	43°,5	43°,5

In einer zweiten Abhandlung (1) giebt Duffy seine Resultate über die Constitution des Stearins. In einem Stearin aus Hammeltalg, welches seinen zweiten Schmelzpunkt (den der zweiten Modification; vgl. S. 508) bei 62°,5 hatte, fand er 76,81 bis 77,40, im Mittel 77,12 pC. Kohlenstoff und 12,18 bis 12,42, im Mittel 12,30 pC. Wasserstoff. Bei Verseifung kleiner Mengen dieses Stearins mittelst weingeistiger Kalilösung erhielt er durch nachherigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure 95,50 bis 95,76, im Mittel 95,6 pC. vom Gewicht des angewendeten Stearins an fetter Säure, und in Einem Versuch 8,9 pC. Glycerin; die freie Säure ergab im Mittel 75,79 pC. Kohlenstoff und 12,48 pC. Wasserstoff, und das Aequivalentgewicht der Säure (oder vielmehr des Gemisches von Säuren, da die so erhaltene Säure keineswegs eine reine Substanz war) bestimmte er nach der Zusammensetzung des Silberoxydsalzes und des Natronsalzes zu 273. Für das angewendete Stearin berechnete er hiernach das Aequivalentgewicht 285 (aus der Proportion 95,6 : 100 = 273 : x). Er zeigt nun, dafs die früher gewöhnliche Annahme, bei der Verseifung eines Fetts trete Lipyloxyd C_3H_2O aus und die angewendete Basis dafür in

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 303; J. pr. Chem. LVIII, 358.

Stearin. Verbindung mit fetter Säure, mit diesen quantitativen Bestimmungen unverträglich ist; bei dem Austreten von 3 Aeq. Kohlenstoff müfste die aus dem Stearin entstehende Säure $\frac{3 \times 6}{285}$ Kohlenstoff oder 6,31 pC. weniger enthalten, als das angewendete Stearin; der Versuch, nach welchem 100 Stearin 77,12 Kohlenstoff, die daraus entstehenden 95,6 Gewichtstheile fetter Säure 72,44 Kohlenstoff enthalten, ergab diese Differenz nur = 77,12 − 72,44 = 4,68 pC. Auch die Berechnung ähnlicher quantitativer Bestimmungen von Chevreul zeigte ihm, dafs das Austreten von 3 Aeq. Kohlenstoff aus einem Fett bei der Verseifung desselben nicht angenommen werden kann; hingegen stimmen die Versuche gut mit der Annahme überein, dafs bei der Verseifung 2 Aeq. Kohlenstoff austreten. Auch bei der Betrachtung, dafs nach der Lipyltheorie (wonach sich unverseiftes Fett und daraus im freien Zustande dargestellte fette Säure dadurch unterscheiden sollten, dafs in dem ersteren C_3H_2O enthalten ist, während an der Stelle dieser Gruppe in der letzteren HO enthalten sei) in unverseiftem Fett und der daraus abgeschiedenen fetten Säure gleichviel Sauerstoff enthalten sein müfste, ergab sich die Unrichtigkeit dieser Theorie gleichfalls; nach Chevreul's und nach Duffy's Bestimmungen ist in dieser Quantität Säure mehr Sauerstoff enthalten, als in dem Fett, und Duffy hält es für das Wahrscheinlichste, dafs dieser Mehrgehalt an Sauerstoff in der Säure auf der Aufnahme von Wasser bei der Verseifung beruhe. Durch diese Betrachtungen und ähnliche, was den Wasserstoffgehalt von Fett und der daraus abgeschiedenen fetten Säure betrifft, kommt Duffy zu den Resultaten, dafs 1 Aequivalentgewicht Fett bei der Umwandlung in 1 Aequivalentgewicht freie Säure 2 Aequivalentgewichte Kohlenstoff verliert, und dafs in einer bestimmten Menge Säure mehr Sauerstoff und weniger Wasserstoff enthalten ist, als in der Menge Fett, von welcher sich jene Säure ableitete.

Stearin aus Hammeltalg, welches durch 32maliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt war und seine drei Schmelzpunkte (vgl. S. 508) bei 52°, 64°,2 und 69°,7 hatte, ergab im leeren Raume getrocknet 76,02 bis 76,28 pC. Kohlenstoff und 11,95 bis 12,10 pC. Wasserstoff; bei 100° getrocknet 76,53 u. 76,56 pC. Kohlenstoff und 12,27 u. 12,11 pC. Wasserstoff (1). Stearin aus Ochsentalg (vgl. S. 510) ergab dieselbe Zusammensetzung: 76,87 u. 76,87 pC. Kohlenstoff und 12,24 u. 12,15 pC. Wasserstoff. Stearin.

Stearin aus Hammeltalg wurde mit Bleioxyd und so viel wasserfreiem Alkohol, als zu seiner Lösung hinreichend war, 4 Stunden lang, unter Ersetzung des sich verflüchtigenden Alkohols, zum Sieden erhitzt; es trat unter diesen Umständen, wo kein Wasser zugegen war, keine Zersetzung des Stearins (keine Seifenbildung) ein.

In der Absicht, Verbindungen darzustellen, die dem Glycerin entsprächen aber an der Stelle des Wassers, welches bei der Bildung von Glycerin eintritt, eine Aetherart enthielten, — stellte Duffy folgende Versuche an. Bei dem Kochen einer Lösung von Natrium in wasserfreiem Alkohol mit Stearin (dessen Menge der des Natriums beinahe äquivalent war) bildete sich eine Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer Gallerte gestand; nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb ein Rückstand, bei dessen Lösung in Wasser sich eine ölige Schichte abschied; in der wässerigen Lösung war das Natronsalz einer fetten Säure und Glycerin enthalten; die ölige, beim Erkalten erstarrende und bei 29° wieder schmelzende Substanz zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol (in Aether löste sie sich gleichfalls leicht, krystallisirte aber nicht aus dieser Lösung) den Schmelzpunkt 33°,7, und erwies sich als identisch mit dem von Redtenbacher (2) untersuchten Stearinsäureäther, welchen Duffy auch auf dem von Redtenbacher eingeschla-

(1) Die aus diesem Stearin durch Verseifung dargestellte Säure schmolz bei 66°,5. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 51.

Stearin. genen Wege (durch Einleiten von salzs. Gas in eine alkoholische Lösung von Stearinsäure) darstellte. Gasförmige Producte bilden sich bei der Einwirkung einer Lösung von Natrium in Alkohol auf Stearin nicht; wird Stearinsäure an der Stelle von Stearin angewendet, so wird kein Stearinsäureäther gebildet. In gleicher Weise, durch Einwirkung einer Lösung von Natrium in Amylalkohol auf Stearin, wurde stearins. Amyloxyd gebildet, welches gereinigt bei 25°,5 schmolz. — Bei Anwendung von Palmitin an der Stelle von Stearin wurden entsprechende Resultate erhalten. Natrium wurde in Amylalkohol gelöst und mit einer nahezu äquivalenten Menge Palmitin gekocht, dann eine Lösung von Chlorcalcium in Amylalkohol zugesetzt, wobei ein Niederschlag entstand, und der Amylalkohol durch Erhitzen verjagt, und aus dem Rückstand das palmitins. Amyloxyd mittelst Aether ausgezogen; dieses, $C_{10}H_{11}O$, $C_{32}H_{31}O_3$, schmilzt bei 13°,5, und giebt mit Alkohol eine Lösung, die in einer Kältemischung gallertartig wird, ohne etwas Krystallinisches abzuscheiden. — Wurde bei diesen Zersetzungen das Stearin oder Palmitin in kleinerer Menge, als in einer der des Natriums äquivalenten, angewendet, so nahm die Quantität des sich bildenden Aethers ab, und als über 2 Aeq. Natrium auf 1 Aeq. Fett angewendet wurden, bildete sich kein Aether mehr. — Mit einer Lösung von Kalium in Weingeist wurden entsprechende Resultate erhalten. Eine Lösung von trockenem Ammoniakgas in wasserfreiem Alkohol schien selbst bei längerem Kochen mit Stearin dieses nicht zu verändern.

Endlich untersuchte Duffy noch die Einwirkung von Phosphorchlorid PCl_5 auf Glycerin. Bei allmäligem Zusatz des letzteren zu dem ersteren entwickelt sich viel Wärme, Chlorwasserstoff entwickelt sich reichlich, das Gemenge wird zähe und beim Erkalten hart. Beim Behandeln mit Wasser, oder besser mit kohlens. Natron, scheidet sich eine Substanz ab, die schwerer ist als Wasser und gefällter Kieselerde gleicht. Wird das Glycerin in verdünnterer Lö-

sung, oder zuviel davon auf einmal, zu dem Phosphorchlorid gesetzt, so entstehen vorzugsweise Phosphorsäure und Salzsäure, die das eben erwähnte andere Product unter Zersetzung auflösen. Das letztere Product enthält nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser Chlor, aber keinen Phosphor. Es löst sich leicht in erwärmter Salpetersäure, leicht in kalter Kalilösung, langsam in siedendem wässerigem Ammoniak oder in siedender Essigsäure. Aus keiner dieser Lösungen wird es beim Neutralisiren derselben wieder gefällt. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich. In kaltem Wasser bleibt es unverändert, in siedendem wird es langsam gelöst und die Lösung hinterläfst beim Verdampfen einen harten durchsichtigen, Wasserdampf in Menge absorbirenden Körper. Stearin.

Heintz (1) hat den Hammeltalg untersucht. Die aus demselben mit Kali bereitete Seife wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das feste Gemenge ausgeschiedener Säuren in wenig heifsem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung das Flüssigbleibende ausgeprefst, und diese Operation mit dem Prefsrückstand noch dreimal wiederholt. Die in alkoholischer Lösung bleibende flüssige Säure war, wie es Heintz bei dem Menschenfett gefunden hatte (2), nicht allein Oelsäure; das nach Gottlieb's Methode (3) daraus dargestellte Barytsalz enthielt aufser reinem öls. Baryt BaO, $C_{36}H_{33}O_3$ auch ein in Aether löslicheres Salz, für welches eine mit wenig und schwerlich reiner Substanz angestellte Analyse die Zusammensetzung BaO, $C_{26}H_{23}O_4$ ergab. Hammelfett.

Die festen Säuren des Hammelfetts suchte Heintz durch fractionirte Fällung (4) der alkoholischen Lösung zu trennen; statt des früher hierzu gebrauchten essigs.

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 553; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 540; Pharm. Centr. 1852, 777; J. pr. Chem. LVII, 300; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 297; Chem. Gaz. 1853, 41. — (2) Jahresber. f. 1851, 449. — (3) Ann. Ch. Pharm. LVII, 33. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 446. 639.

Hammelfett. Bleioxyds wendete er jetzt essigs. Magnesia und dann essigs. Baryt als Fällungsmittel an. Es schienen sich zuerst ähnliche Resultate zu ergeben, wie bei seiner Untersuchung des Menschenfetts, aus welchem er von festen Säuren Stearophansäure, Anthropinsäure, Margarinsäure und Palmitinsäure erhalten hatte. Die zuerst ausgefällten Säureportionen enthielten vorzugsweise die Säure, welche gereinigt (durch partielle Fällung mit essigs. Baryt und Umkrystallisiren aus Alkohol) sich mit der aus Menschenfett erhaltenen, bei 69° schmelzenden Stearophansäure (1) identisch erwies. Heintz betrachtet diese Säure jetzt als die reine Stearinsäure; den Schmelzpunkt derselben fand er nun bei 69,1 bis 69°,2, ihre Zusammensetzung $= C_{36}H_{36}O_4$, und er macht darauf aufmerksam, dafs auch Redtenbacher's (2) Analysen der Stearinsäure, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet, mit dieser Formel übereinstimmen. Das Natronsalz dieser Säure stellte er dar durch Lösen der Säure in heifsem Alkohol, Zusatz eines Ueberschusses von kohlens. Natron in wässeriger Lösung, Abdampfen bei 100°, Ausziehen des Rückstands mit siedendem wasserfreiem Alkohol, Versetzen der heifs filtrirten, durch Wärme flüssig gehaltenen alkoholischen Lösung mit etwas Wasser (um Spuren verunreinigender Salze gelöst zu halten), Auspressen des beim Erkalten sich gallertartig ausscheidenden Natronsalzes und Trocknen desselben bei 120 bis 130°. Ferner erhielt er durch Zersetzung der heifsen alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit wässerigem schwefels. Kupferoxyd, salpeters. Silberoxyd und salpeters. Bleioxyd das Kupfersalz als hellblaues amorphes, bei höherer Temperatur zu grüner Flüssigkeit schmelzendes und dabei sich leicht zersetzendes Pulver, das Silbersalz als voluminösen amorphen, selbst am Tageslicht weifs bleibenden Niederschlag, das Bleisalz als einen amor-

(1) Jahresber. f. 1851, 448. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 46; Berzelius' Jahresber. XXI, 286.

phen weifsen Niederschlag, welcher bei etwa 125° zu farbloser Flüssigkeit schmilzt, die zu einer weifsen unkrystallinischen Masse erstarrt. Alle diese Salze, wie auch das Magnesiasalz (mikroscopische Krystallblättchen) und das Barytsalz (weifses, unter dem Mikroscop krystallinische Structur zeigendes Pulver) ergaben die Zusammensetzung RO, $C_{36}H_{35}O_3$. Den Aether dieser Säure bereitete Heintz durch Einleiten von salzs. Gas in eine alkoholische Lösung der Säure, Lösen der beim Erkalten sich abscheidenden und dann erstarrenden Masse in siedendem Alkohol, Versetzen der Lösung mit siedender verdünnter Lösung von kohlens. Natron, Lösen der sich abscheidenden öligen Flüssigkeit in siedendem Alkohol, Fällen mittelst wenig Wasser, und Wiederholen der letzteren Operationen; der so dargestellte Aether C_4H_5O, $C_{36}H_{35}O_3$ schmolz bei 33°,7 und erstarrte zu einer krystallinisch erscheinenden Masse. Hammelfett.

Bei den Versuchen, aus den beim fractionirten Fällen später sich ausscheidenden Säureportionen die Anthropinsäure (1) durch partielles Fällen mit essigs. Baryt und Umkrystallisiren aus Alkohol rein darzustellen, erhielt Heintz Stearinsäure und Margarinsäure, und derjenige Theil fetter Säure, der nach seinen Eigenschaften der Anthropinsäure entsprach, gab beim Umkrystallisiren Stearinsäure und Margarinsäure. Dies führte Heintz auf die Vermuthung, die Anthropinsäure, obgleich dieselbe krystallinisch erstarrt, möge doch eine Mischung aus Stearinsäure und Margarinsäure sein, und dem Einwurf gegen diese Vermuthung, der aus dem niedrigen Schmelzpunkt der Anthropinsäure (56°,25) entnommen werden kann, sucht er durch die Erinnerung an Gottlieb's Beobachtung (2) zu begegnen, wonach eine Mischung aus Margarinsäure und Stearinsäure bei einer niedrigern Temperatur schmelzen kann, als die Margarinsäure selbst. Eine bei 56°,25 schmelzende, grofsblättrig erstarrende Masse erhielt Heintz in

(1) Jahresber. f. 1851, 448. — (2) Ann. Ch. Pharm. LVII, 36.

Hammelfett. der That aus 3 Th. Stearinsäure und 5 bis 6 Th. Margarinsäure, aber eine eben solche Masse auch durch Zusammenschmelzen von 6 Th. reiner Palmitinsäure mit 4 Th. Stearinsäure. Heintz vermuthete hiernach, auch die Margarinsäure möge nur eine Mischung von Palmitinsäure und wenig Stearinsäure sein, und aus 1 Th. Stearinsäure und 9 bis 10 Th. Palmitinsäure erhielt er in der That eine bei 60° schmelzende, in durcheinander gewirrten Nadeln erstarrende Masse von den Eigenschaften der Margarinsäure. Er betrachtet hiernach auch die s. g. reine Margarinsäure $C_{34}H_{34}O_4$ als eine blofse Mischung von Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$ und Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, und die Eigenschaft dieser Mischung, wie auch der als Anthropinsäure bezeichneten, nach dem Schmelzen krystallinisch zu erstarren, beruht seiner Ansicht nach darauf, dafs anfänglich die schwerer schmelzbaren reineren Bestandtheile aus einer länger flüssig bleibenden Mischung (die aus etwa 1 Th. Stearinsäure und 2 Th. Palmitinsäure bestehe und bei 54°,5 schmelze) heraus krystallisiren; beim Erstarren der s. g. Anthropinsäure krystallisire zuerst die Stearinsäure in Blättern, beim Erstarren der s. g. Margarinsäure zuerst die Palmitinsäure in Nadeln, und diese zuerst sich ausscheidenden Krystalle werden bei weiterem Erkalten durch die später erstarrende schmelzbarere Mischung eingeschlossen. Die als Margarinsäure bezeichnete Mischung lasse sich durch Umkrystallisiren, die als Anthropinsäure bezeichnete durch partielle Fällung mit essigs. Baryt nicht in die Bestandtheile zerlegen; besser gelinge dies für die Margarinsäure durch fractionirte Fällung, für die Anthropinsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Die Anwesenheit der Palmitinsäure unter den Verseifungsproducten des Hammeltalgs suchte Heintz noch direct darzuthun. Aus den Säureportionen, welche bei der fractionirten Fällung des aus der Seife ausgeschiedenen und in Alkohol gelösten Säuregemenges zuletzt niedergeschlagen wurden, erhielt er eine bei 62° schmelzende, in perlmutter-

glänzenden schuppigen Massen erstarrende Säure $C_{32}H_{32}O_4$. — Den festen Theil des Hammeltalgs betrachtet Heintz hiernach als aus zwei Fetten bestehend, die bei der Verseifung neben Glycerin Stearinsäure und Palmitinsäure geben.

Menschenfett.

Den Resultaten gemäfs, welche Heintz bei dieser neueren Untersuchung erlangt zu haben glaubt, ändert er nun auch die Deutung seiner früher bei der Untersuchung des Menschenfetts (1) erhaltenen Ergebnisse, indem er die Stearophansäure des Menschenfetts als identisch mit der Stearinsäure, die Anthropinsäure und Margarinsäure als Mischungen von Stearinsäure und Palmitinsäure betrachtet. Er ist jetzt der Ansicht, der feste Theil des Menschenfetts bestehe, wie der des Hammelfetts, aus Stearin und Palmitin; im Menschenfett sei das Palmitin, im Hammelfett das Stearin vorherrschend.

Elephantenfett.

E. Filhol und N. Joly (2) haben das Fett eines Elephanten untersucht. Sie fanden es weifs oder schwach gelblich, weich, im frischen Zustande fast geruchlos, bei 28° schmelzend; nach Abscheidung des flüssigen Theils war der Schmelzpunkt 47°,8, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol 50°. Sie erhielten daraus 21,3 pC. *festes Margarin* und 78,7 pC. flüssiges Oleïn. Die aus dem verseiften Fett erhaltene feste Säure fanden sie identisch mit der Margarinsäure. Das flüssige Fett ist wenig in Weingeist, leicht in Aether löslich; es wird durch Untersalpetersäure nicht zu Elaïdinsäure; an der Luft trocknet es nicht.

Fett der Leber von Squalus maximus.

Ronalds (3) hat das Oel untersucht, welches in der Leber des *Squalus maximus* (Pferdehais, Sonnenfisches) reichlich (zu etwa 80° pC.) enthalten ist. Es ist schwach gelblich, hat frisch einen unangenehmen Fischgeruch, 0,870 bis 0,876 spec. Gew., wird bei mehreren Graden unter 0° nicht

(1) Jahresber. f. 1851, 447. — (2) Compt. rend. XXXV, 393; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 745. — (3) Chem. Gaz. 1852, 420; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 478; Pharm. Centr. 1853, 127.

Fett der Leber von Squalus maximus.

fest, brennt mit leuchtender Flamme; es kommt etwas unter dem Siedepunkt des Quecksilbers zum Kochen, und unter Entwickelung eines heftigen Geruchs nach Acroleïn destillirt ein klares gelbes Oel über; Bildung von Fettsäure konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Das rohe Oel ergab 82,77 pC. Kohlenstoff und 12,96 Wasserstoff; es enthält auch beträchtlich viel Jod. Die Reindarstellung der Oelsäure aus diesem Oel gelang nicht.

Bogbutter.

J. A. Brazier (1) hat die s. g. Bogbutter untersucht, ein Fett, welches in einigen sumpfigen Districten Irlands, gewöhnlich in kleinen Tönnchen bewahrt, gefunden wird und über dessen Ursprung nichts Genaueres bekannt ist. Luck (2) hatte aus solchem Fett eine Säure erhalten, für welche er die Formel $C_{33}H_{33}O_4$ aufstellte. Brazier fand den Schmelzpunkt des Fetts bei 45°, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Aether bei 52 bis 52°,7. Durch Verseifen dieses Fetts, Abscheiden der fetten Säure, Auspressen und Umkrystallisiren derselben erhielt er eine bei 53° schmelzende, aus der alkoholischen Lösung in körnigen, aus der ätherischen Lösung in weifsen seideglänzenden Krystallen sich abscheidende Säure $C_{32}H_{32}O_4$, für welche er die Bezeichnung *Butyrolimnosäure (butyro-limnodic acid)* vorschlägt.

Fett der Kokkelskörner.

Aus dem Fett der Kokkelskörner (von *Cocculus indicus*) hatte Francis (3) eine Säure erhalten und als Stearophansäure benannt, deren Zusammensetzung er durch die Formel $C_{35}H_{35}O_4$ ausdrückte. Nach dem neueren Atomgewicht für Kohlenstoff berechnet führen Francis' Analysen zu der Formel $C_{36}H_{36}O_4$. Crowder (4) hat diese Säure neuerdings untersucht, für sie die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ bestätigt, und sie mit der von Hardwick (5) untersuchten Bassiasäure identisch gefunden; er nimmt die letztere Be-

(1) Chem. Gaz. 1852, 375. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIV, 125. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLII, 254; Berzelius' Jahresber. XXIII, 398. — (4) Phil. Mag. [4] IV, 21; J. pr. Chem. LVII, 292; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 2. — (5) Jahresber. f. 1849, 342 f.

nennung an (1). — Crowder sonderte aus den Kokkelskörnern die Kerne ab, und prefste diese zerstofsen und auf 100° erwärmt aus; er erhielt so 15,5 pC. von dem Gewicht der angewendeten Kokkelskörner an Fett, welches in Aether leicht, in wasserfreiem Weingeist wenig löslich, in rectificirtem Weingeist unlöslich war, bei 22°,2 zu schmelzen begann und bei 25°,5 vollständig geschmolzen war. Aus dem verseiften Fett wurde nach wiederholtem Waschen mit kleinen Mengen Wasser die Säure abgeschieden, und durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol, bis der Schmelzpunkt bei 70°,5 constant blieb, gereinigt. Die so dargestellte Säure zeigt sich stark krystallinisch, ist theilweise unzersetzt flüchtig; sie röthet deutlich Lackmus; sie löst sich leicht in heifsem Weingeist und in Aether, und scheidet sich beim Erkalten der ersteren Lösung fast vollständig ab. Der Aether, C_4H_5O, $C_{36}H_{35}O_3$, wurde durch Einleiten von salzs. Gas in die erwärmte weingeistige Lösung der Säure dargestellt, wo er sich nach einiger Zeit als eine ölige, krystallinisch erstarrende Masse ausscheidet; durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist (beim Erkalten der Lösung scheidet er sich in Nadeln aus) gereinigt schmilzt er bei 33°,3; er ist geruchlos. Crowder hat noch mehrere Salze dieser Säure dargestellt; die Zusammensetzung des Natron-, des Baryt- und des (sich am Licht schwärzenden) Silberoxydsalzes entsprach der Formel RO, $C_{36}H_{35}O_3$. — Aufser dieser Säure und einer beträchtlichen Menge einer öligen Säure ist in dem aus dem Fett der Kokkelskörner erhaltenen Säuregemisch noch eine feste fette Säure von niedrigerem Schmelzpunkt als die eben beschriebene enthalten. Fett der Kokkelskörner.

H. Eichhorn (2) hat das Fett der Kartoffeln untersucht. Weifse Kartoffeln enthielten (lufttrocken) im Gan- Fett der Kartoffeln.

(1) Francis (Phil. Mag. [4] IV, 21) hält die Benennung Stearophansäure für angemessener. Heintz (Pogg. Ann. LXXXVII, 583) betrachtet diese Säure als identisch mit der Stearinsäure (vgl. S. 516). — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 227; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 938; Chem. Gaz. 1852, 461.

Fett der Kartoffeln.

zen 0,065 bis 0,082 pC. durch Aether ausziehbares grünliches schmieriges, aromatisch riechendes Fett; die Schalen von rothen Kartoffeln (etwa 10 pC. der ganzen Kartoffeln wiegend) enthielten 0,384 pC. grünlich-braunes widrig schmeckendes Fett von Butterconsistenz. — Specieller untersuchte Eichhorn das in geschälten rothen Kartoffeln enthaltene Fett, welches heller gefärbt ist und härtere Consistenz besitzt, als das in den Schalen enthaltene. Der nach dem Absetzen des Stärkmehls klar gewordene Saft solcher Kartoffeln trübt sich, auch in einer Wasserstoffgasatmosphäre, bald wieder von sich ausscheidendem Fett. Zur Darstellung des Kartoffelfetts erhitzte Eichhorn den Saft zerriebener geschälter rother Kartoffeln bis zum Aufkochen, und zog das sich ausscheidende fetthaltige Albumin noch feucht mit kochendem Aether aus. Aus der durch Abdestilliren des Aethers concentrirten Lösung schieden sich beim Erkalten weifse feine sternförmig gruppirte Nadeln einer wachsartigen, in Aether und in Alkohol wenig löslichen, bei 270° noch nicht schmelzenden Substanz aus, die durch Kalilauge nicht angegriffen wurde und deren Zusammensetzung Eichhorn durch die Formel $C_{36}H_{30}O_7$ ausdrückt. Die von dieser Substanz getrennte ätherische Flüssigkeit hinterliefs beim Verdampfen ein gelbes, aromatisch riechendes Fett von Butterconsistenz, welches bei 42°,5 schmolz, sich in Alkohol und in Aether leicht zu sauer reagirenden Flüssigkeiten löste, durch wässeriges Kali in der Kälte und durch wässeriges kohlens. Natron in der Wärme leicht aufgenommen wurde. Es enthält nach Eichhorn kein Glycerin, läfst auch bei dem Erhitzen einen Acroleïngeruch nicht wahrnehmen. Aus weingeistiger Lösung scheidet es sich meist in warzenförmigen Massen, seltener in mikroscopischen Krystallblättchen ab. Die Analysen dieses Fetts führten nicht zu bestimmten Resultaten; es scheint sich an der Luft zu verändern und ist ein Gemenge. — Als solches Fett mit Kali verbunden und mittelst Salzsäure wieder abgeschieden, dann unter 42°,5 in Alkohol

gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser vermischt und wieder etwas Alkohol bis zur Klärung zugesetzt wurde, bildete sich darin beim Erkalten ein Gewebe mikroscopischer Krystallblättchen. Diese Masse schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 52°; sie liefs sich durch fractionirte Fällung mit einfach-essigs. Bleioxyd in eine bei 50° schmelzende Säure (deren Bleisalz beim Erkalten der alkoholischen Lösung zuerst auskrystallisirt) und in eine bei 58° schmelzende zerlegen. Der bei 50° schmelzenden Säure giebt Eichhorn, nach der Analyse des Silbersalzes $AgO, C_{30}H_{29}O_3$, die Formel $C_{30}H_{30}O_4$ und bezeichnet sie als *Solanostearinsäure.* Die von dem bei 52° schmelzenden Säuregemenge getrennte alkoholische Flüssigkeit enthielt noch eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure, deren alkoholische Lösung durch eine ebensolche von einfach-essigs. Bleioxyd nicht gefällt wird; Eichhorn nennt dieselbe *Solanoleïnsäure.* — Versuche zur Entscheidung der Frage, ob das Kartoffelfett bei der Bildung von Weingeist aus Kartoffeln zur Entstehung von Fuselöl beitrage, führten zu keinem Resultat. Fett der Kartoffeln.

J. Lefort (1) hat die Einwirkung des Chlors und des Broms auf fette Pflanzenöle bearbeitet, und die ursprünglichen Oele und die entstehenden Producte untersucht. Leitet man feuchtes Chlorgas in irgend ein vegetabilisches Oel, so geht die Einwirkung unter Wärmeentwickelung, aber ohne Explosion vor sich; Chlorwasserstoff entwickelt sich, und der dem Oel entzogene Wasserstoff wird durch eine äquivalente Gewichtsmenge Chlor ersetzt. Zur Beförderung der Einwirkung stellte Lefort das Oel mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Wasser in ein auf 50 bis 80° erwärmtes Wasserbad; in dem Mafse, als das Chlor einwirkt, wird das Oel dichter und consistenter, und damit sich die Einwirkung vollende, ist die angegebene Erwärmung noth- Einwirkung von Chlor und Brom auf vegetabilische Oele.

(1) Compt. rend. XXXV, 734; Instit. 1852, 370; J. pr. Chem. LVIII, 139; ausführlich J. pharm. [3] XXIII, 278. 342.

Einwirkung von Chlor und Brom auf vegetabilische Oele.

wendig. Das so erhaltene chlorhaltige Oel ist gewöhnlich weifs oder schwach gelblich, undurchsichtig und emulsionartig. Es wird durch wiederholtes Waschen mit warmem Wasser, Lösen in Aether und Wiederausscheiden durch Eingiefsen der ätherischen Lösung in heifses Wasser von Chlorwasserstoff gereinigt. Das auf diese Art neutral erhaltene Product wird bei 120° in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet; es ist alsdann durchsichtig. — Die Einwirkung des Broms geht mit gröfserer Heftigkeit vor sich, und um Explosionen zu vermeiden mufs man zuerst das Oel mit kaltem Wasser umgeben, und es erst, wenn es schwerer als Wasser geworden ist und eine dickere Consistenz angenommen hat, in heifses Wasser stellen. Die weitere Reinigung der bromhaltigen Producte geschieht wie die der chlorhaltigen. — In den von freiem Chlor- und Bromwasserstoff befreiten Producten ist der Gehalt an Chlor oder Brom durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar. Im Allgemeinen sind diese Producte gelblich, von anderem Geruch und Geschmack als die ursprünglichen Oele, specifisch schwerer als Wasser (Lefort hat das spec. Gew. aller einzelnen Producte untersucht), und viel weniger flüssig als Wasser; an der Luft verdicken sie sich schnell, bei 150° färben sie sich schwach bräunlich, bei 200 bis 210° beginnen sie zu sieden. In luftdicht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt zeigen sie eine Zeit lang keine Veränderung, riechen aber doch zuletzt schwach ranzig und reagiren dann sauer. Folgende Zusammenstellung zeigt die von Lefort für die ursprünglichen Oele und die daraus sich ableitenden Producte gefundene Zusammensetzung:

Oel von süfsen Mandeln Oel von bitteren Mandeln Rapsöl . . . . Sesamöl . . .	$C_{20}H_{18}O_4$	$C_{20}H_{17}ClO_4$ $C_{20}H_{17}BrO_4$
Olivenöl . . . Mohnöl . . . . Haselnufsöl . . .	$C_{36}H_{32}O_4$	$C_{36}H_{30}Cl_2O_4$ $C_{36}H_{30}Br_2O_4$
Leinöl . . . . Bucheckernöl . .	$C_{30}H_{28}O_4$	$C_{30}H_{26}Cl_2O_4$ $C_{30}H_{26}Br_2O_4$

Hanfsamenöl . . .	$C_{22}H_{22}O_4$	$C_{22}H_{20}Cl_2O_4$
Nufsöl		$C_{22}H_{20}Br_2O_4$
Ricinusöl . . .	$C_{36}H_{32}O_8$	$C_{36}H_{19}Cl_3O_8$
		$C_{36}H_{19}Br_3O_8$.

Das chinesische Wachs ist nach Brodie's Untersuchung (1) $C_{108}H_{108}O_4$, und giebt beim Verseifen Cerotin $C_{54}H_{56}O_2$ und Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$. Nach Maskelyne's (2) Versuchen entwickelt sich beim vorsichtigen Erhitzen des chinesischen Wachses mit Kali-Kalk (zweckmäfsig in einer weiten Verbrennungsröhre) Wasserstoff, und der Rückstand enthält cerotins. Salz, aus welchem die Cerotinsäure durch Kochen mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Aether rein dargestellt werden kann. Für die so erhaltene Säure fand Maskelyne den Schmelzpunkt bei 81 bis 82°; er bestätigte für die freie Säure die Zusammensetzung $C_{54}H_{54}O_4$, für das Silbersalz $AgO, C_{54}H_{53}O_3$. Das chinesische Wachs verhält sich somit dem Wallrath vollkommen analog. Chinesisches Wachs.

E. Riley (3) empfiehlt zur Darstellung von Hippursäure, Kuhharn geradezu mit Salzsäure zu versetzen (1 Pinte mit etwa ½ Unze), die bei kräftigem Umrühren alsbald als weifser Niederschlag, bei ruhigem Stehen in büschelförmig vereinigten Nadeln sich ausscheidende Hippursäure nach dem Auspressen in Wasser unter Zusatz von Kalk bei 100° zu lösen, die Lösung etwa ½ Stunde lang bei dieser Temperatur zu lassen, dann zu filtriren und nach dem Ansäuern mit Salzsäure langsam erkalten zu lassen, und die hierbei in grofsen Krystallen sich ausscheidende, noch etwas gefärbte Säure durch Umkrystallisiren mit Anwendung von Thierkohle oder auch durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure weiter zu reinigen. Dafs der Harn mit Gras gefütterter Kühe am reichlichsten Hippursäure enthält, leitet ihn zu der Vermuthung, die Hippur- Hippursäure.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 706. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 24; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 221. — (3) Chem. Soc. Qu. J. V, 97; im Ausz. J. pharm. [3] XXII, 354.

Hippursäure. säure möge in dem Organismus vielleicht aus in dem Grase enthaltenem Cumarin entstehen. — Riley theilt noch eine Bestimmung der Krystallform (1) der Hippursäure von W. H. Miller mit, wonach die Krystalle rhombisch sind, mit den Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 100^{0}2'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 98^{0}28'$ im brachydiagonalen, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 88^{0}25'$ im makrodiagonalen Hauptschnitt).

Amide und Imide. Verbindungen verschiedener Amide.

Dessaignes (2) hat Untersuchungen über die Verbindungen einiger Amide mit Metalloxyden und namentlich mit Quecksilberoxyd mitgetheilt. Selbst die ganz neutral reagirenden Amide verbinden sich leicht mit dem auf nassem Wege dargestellten Quecksilberoxyd, manchmal ohne, manchmal mit Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser. — Bei allmäligem Zusatz von Quecksilberoxyd zu einer fast bis zum Sieden erhitzten Lösung von *Harnstoff* wird dasselbe zuerst gelöst; bei weiterem Zusatz löst es sich nicht mehr, wird aber blasser. Wird nun noch Harnstoff zugesetzt und längere Zeit erhitzt, so erhält man eine pulverförmige gelblichweifse Verbindung, und aus der davon getrennten Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit eine harte weifse Incrustation, welche beide Substanzen, ausgewaschen und bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_2H_3N_2O$, 2 HgO haben (3). — Wird *Oxamid* mit Wasser gekocht und Quecksilberoxyd zugesetzt, bis sich dieses nicht mehr entfärbt,

(1) Frühere Bestimmungen vgl. Jahresber. f. 1850, 410. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 143; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 231; J. pr. Chem. LV, 432; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXIII, 712; Instit. 1851, 417; Pharm. Centr. 1852, 141. — (3) Liebig (Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 232) bemerkt, an seine frühere Mittheilung über Verbindung von Quecksilberoxyd und Harnstoff (Jahresber. f. 1851, 644) erinnernd, dafs es drei Verbindungen von Quecksilberoxyd und Harnstoff, aus 2, 3 und 4 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren, giebt. Liebig's später ausführlich veröffentlichte Untersuchungen über Harnstoffverbindungen sind im nächsten Jahresbericht zu besprechen.

und dann wieder Oxamid bis das Product vollkommen weifs ist, so erhält man ein weifses schweres Pulver, durch wiederholtes Auskochen mit vielem Wasser von überschüssigem Oxamid befreit und bei 100° getrocknet $C_4H_4N_2O_4$, HgO. — Mit *Fumaramid* wird in derselben Weise ein weifses Pulver $C_8H_6N_2O_4$, 2 HgO (bei 100° getrocknet) erhalten. — Die aus *Butyramid* und Quecksilberoxyd entstehende Verbindung ist in kaltem Wasser löslich; die abgedampfte Lösung giebt dünne perlmutterglänzende Krystalle, im leeren Raume getrocknet C_8H_8NO, HgO. — Die bei Einwirkung von *Succinimid* auf Quecksilberoxyd entstehende Verbindung krystallisirt beim Erkalten der concentrirten und heifs filtrirten Lösung in feinen seideartigen Prismen, im leeren Raume getrocknet $C_8H_4NO_3$, HgO. — Eine wässerige Lösung von *Benzamid* löst Quecksilberoxyd, und die Flüssigkeit wird bald zu einem Brei von leichten Krystallen; die von überschüssigem Quecksilberoxyd durch Lösen in Weingeist und Umkrystallisiren gereinigte Verbindung $C_{14}H_6NO$, HgO (bei 100° getrocknet) bildet blätterige weifse Krystalle. Das Benzamid löst Kupferoxyd und Silberoxyd nur in geringer Menge. Es löst sich reichlich in erwärmter concentrirter Salzsäure, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich in langen zusammengewachsenen Prismen eine Verbindung $C_{14}H_7NO_2$, HCl aus, die nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit sogleich saure Dämpfe ausstöfst und an der Luft innerhalb einiger Tage den ganzen Gehalt an Säure verliert und undurchsichtig wird. — Eine schwach erwärmte Lösung von *Glycocoll* löst Quecksilberoxyd, und beim Erkalten scheiden sich kleine zusammengewachsene, beim Trocknen undurchsichtig werdende Krystalle aus, $C_4H_5NO_4$, HgO (im leeren Raume getrocknet). Wird die wässerige Lösung dieser Verbindung zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure und das Quecksilber wird reducirt, wobei sich unter anderen Producten auch ameisens. Ammoniak bildet. Der Umstand, dafs bei gelindem Erwärmen von Menschenharn mit Quecksilber-

Verbindungen verschiedener Amide.

Verbindungen verschiedener Amide.

oxyd sich etwas des letzteren löst, und beim Sieden des Filtrats etwas Quecksilber reducirt wird, liefs Dessaignes zuerst vermuthen, in dem Harn sei Glycocoll enthalten, aber er fand nachher, dafs auch bei dem Erhitzen der wässerigen Lösung von Kreatinin und Kreatin mit Quecksilberoxyd dieses reducirt wird; über das hauptsächlichste Product dieser Einwirkung, eine Base, will er später Genaueres mittheilen. Eine Lösung von Zinkoxyd in heifser Glycocoll-Lösung giebt beim Erkalten blätterige seideglänzende Krystalle, lufttrocken $C_4H_5NO_4$, ZnO; Cadmiumoxyd giebt eine ähnliche Verbindung, im leeren Raum getrocknet $C_4H_5NO_4$, CdO. Werden 2 Aeq. Glycocoll in 1 Aeq. verdünnter Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt ein dickflüssiger Rückstand, der allmälig zu einer Masse von Krystallen wird, über Schwefelsäure getrocknet 2 ($C_4H_5NO_4$), NO_5, HO. Von Salzsäure freies Glycocoll röthet doch merklich Lackmus; beim Erhitzen mit einer Lösung von essigs. Kupferoxyd treibt es die Essigsäure vollständig aus, bei längerem Kochen mit kohlens. Kalk löst es erheblich viel Kalk. — Zu der früher von ihm gegebenen Liste von Leguminosen, deren im Dunklen gewachsene Stengel *Asparagin* enthalten (1), fügt Dessaignes noch Lathyrus odoratus, Lathyrus latifolius, Genista juncea, Colutea arborescens. Eine krystallisirte Verbindung von Asparagin mit Kali kann erhalten werden, wenn allmälig ein Ueberschufs von gepulvertem Asparagin zu alkoholischer Kalilösung gesetzt und die Flüssigkeit in einer verkorkten Glasröhre erwärmt wird, wo sie sich klärt und dann Krystalle ausscheidet. Das Asparagin löst Kalk, aber die Verbindung krystallisirt nicht und konnte nicht ohne überschüssigen Kalk erhalten werden; bei 100° entwickelt sie etwas Ammoniak; aus der im leeren Raume getrockneten Verbindung wurden 20,50 bis 20,66 pC. Kalk und 84,97 pC. Asparagin erhalten, während der Formel $C_8H_7N_2O_5$, CaO 18,60 pC. Kalk und

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 818; f. 1849, 303.

87,41 Asparagin ($C_8H_8N_2O_6$) entsprächen. Die durch Zusatz von Quecksilberoxyd zu heifser Asparaginlösung, so lange sich ersteres löste, erhaltene Flüssigkeit hinterliefs filtrirt und abgedampft einen gummiartigen Rückstand, welcher im leeren Raume getrocknet 41,49 pC. Quecksilberoxyd enthielt, während die Formel $C_8H_7N_2O_5$, HgO 46,76 pC. verlangt. Durch Zusatz von überschüssigem Asparagin zu in Wasser suspendirtem Quecksilberoxyd und Kochen wird das Oxyd zu einem weifsen Pulver, dessen Zusammensetzung (nach dem Trocknen im leeren Raume oder bei 100°) zwischen die den Formeln $C_8H_7N_2O_5$, 2 HgO und $C_8H_8N_2O_6$, 2 HgO entsprechenden fiel. Cadmiumoxyd löst sich leicht in Asparaginlösung, und das erkaltete Filtrat giebt feine glänzende Prismen, im leeren Raume getrocknet $C_8H_7N_2O_5$, CdO. Bei dem Erkalten einer Lösung von gleichen Aequivalenten Asparagin und schwefels. Kupferoxyd bilden sich seideartige Nadeln von Asparagin-Kupferoxyd, und die überstehende blaue, sehr saure, nicht zum Krystallisiren zu bringende Flüssigkeit enthält Asparagin, Schwefelsäure und Kupferoxyd ($2\ C_8H_8N_2O_6 + 2\ [CuO, SO_3] = C_8H_7N_2O_5, CuO + C_8H_8N_2O_6, SO_3, HO + CuO, SO_3$). Bei dem Erkalten einer Lösung von 1 Aeq. Asparagin auf 2 Aeq. Quecksilberchlorid bilden sich neben feinen Prismen grofse Krystalle von Asparagin; eine Lösung von 1 Aeq. Asparagin auf 4 Aeq. Quecksilberchlorid giebt nur feine Prismen, im leeren Raume getrocknet $C_8H_8N_2O_6$, 4 HgCl. Die durch andauernde Einwirkung eines Stroms von trockenem salzs. Gas auf wasserhaltiges Asparagin erhaltenen Substanzen enthielten 10,02 und 10,98 pC. Chlorwasserstoff; der Formel $2\ C_8H_8N_2O_6$, HCl entsprechen 12,11 pC. Bei Einwirkung von trockenem salzs. Gas auf wasserfreies Asparagin nahm das Gewicht des letzteren um 23,19 pC. zu; die entstehende Verbindung entwickelte an feuchter Luft saure Dämpfe; die nach beendigter Entwickelung von Dämpfen zurückbleibende Substanz gab beim Erkalten der Lösung in heifsem Wasser grofse Krystalle, welche, rasch gewaschen

Verbindungen verschiedener Amide.

Verbindungen verschiedener Amide.

und getrocknet, nicht zerfliefslich waren und (im leeren Raume getrocknet) die Zusammensetzung $C_8H_8N_2O_6$, HCl besafsen; dieselbe krystallisirte Verbindung kann auch durch Auflösen von 1 Aeq. Asparagin in 1 Aeq. verdünnter Salzsäure, Concentriren der Lösung in gelinder Wärme und Zusatz von Alkohol erhalten werden. Auch salpeters. Asparagin läfst sich leicht darstellen durch Auflösen von 1 Aeq. Asparagin in 1 Aeq. verdünnter Salpetersäure, und Eindampfen im leeren Raume bis zu Syrupconsistenz; in einem gelinde erwärmten Trockenraume wird der Rückstand fast gänzlich zu grofsen, nicht zerfliefslichen Krystallen, die nur Asparagin und Salpetersäure enthalten. Aus einer im leeren Raume concentrirten Lösung von 1 Aeq. Asparagin in weniger als 2 Aeq. verdünnter Schwefelsäure krystallisirt nur Asparagin; eine Lösung von 1 Aeq. Asparagin in 2 Aeq. Schwefelsäure giebt keine Asparaginkrystalle, ist aber überhaupt nicht, auch nicht auf Zusatz von Alkohol, zum Krystallisiren zu bringen.

Ueber die Constitution der s. g. Imide.

Schlofsberger (1) hat die Ansicht entwickelt, die s. g. Imide (zweifach-saure Ammoniumoxydsalze — 4 HO) seien als Nitrylsäuren zu betrachten, als in derselben Beziehung stehend zu den Nitrylen (einfach-sauren Ammoniumoxydsalzen — 4 HO), wie die Aminsäuren (zweifach-saure Ammoniumoxydsalze — 2 HO) zu den Amiden (einfach-sauren Ammoniumoxydsalzen — 2 HO).

Organische Basen. Coniin.

E. Barruel (2) hat — vorzugsweise zum Zweck der Festsetzung des Gehaltes pharmaceutischer Schierlingspräparate — ein Verfahren zur Darstellung und Bestimmung des, indessen noch mit anderen Materien gemengten, Coniins in den Früchten des Schierlings beschrieben. — Man erschöpft die fein gepulverten Samen in einem Verdrängungsapparat mit dem 4fachen Gewicht 33 grädigen Alkohols, destillirt sodann den Alkohol im Wasserbade

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 55. — (2) J. chim. méd. [3] VIII, 516.

bis auf ⅛ ab (wobei sich eine merkliche Quantität Coniin mit verflüchtigt), und behandelt die rückständige ölartige, so wie auch die untere wässerige Schichte mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat, das in 1½ Th. Wasser gelöst ist. Durch drei- bis viermaliges Schütteln mit Aether entzieht man dem alkalischen Gemenge das Coniin; der decantirte Aether wird mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und nach 48stündigem Stehen aus dem abgeschiedenen Aether durch Verdunstung das unreine, 4 pC. des Samens betragende, Coniin gewonnen. Die alkalische Flüssigkeit, woraus das Coniin durch Aether entfernt ist, entwickelt, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Verdampfen, eine entschieden nach Sellerie riechende Substanz. Coniin.

Nach Versuchen von Lenoble (1) enthalten die vier verschiedenen Sorten von Paraguay-Tabak 1,8, 2, 5,5 und 6 pC. Nicotin. Die Abscheidung der Base geschah nach einem Verfahren, das von dem von Schloesing (2) angegebenen nur wenig abweicht. 100 Grm. getrockneter und gepulverter Tabak wurden mit 500 Grm. 36 grädigen Alkohols im Verdrängungsapparat extrahirt und der zur Extractdicke verdampfte Auszug mit concentrirter Kalilauge und Aether geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde das Nicotin durch Oxalsäure ausgefällt, die syrupartige Schichte von Neuem mit Kali und Aether behandelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Chlorcalcium destillirt, wo das Nicotin überging. — Nach einer Angabe von F. L. Winckler (3), der aber keine beweisende Versuche zu Grunde liegen, entwickelt die trockene Substanz der faulen Kartoffeln bei der Destillation mit Aetzkalk Nicotin. Nicotin.

W. B. Herapath (4) giebt zur Darstellung des hinsichtlich seiner merkwürdigen optischen Eigenschaften schon Chinin.

(1) J. pharm. [3] XXII, 30. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 612. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 82. — (4) Phil. Mag. [4] III, 161; IV, 186; Chem. Soc. Qu. J. V, 182; Pharm. J. Trans. XII, 6; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 149; Pharm. Centr. 1853, 9.

Chinin. S. 147 dieses Berichtes erwähnten *schwefels. Jodchinins* das nachstehende Verfahren an. Man löst 100 Gran saures schwefels. Chinin in 3 Unzen Essigsäure und 2 Drachmen verdünnter (etwa 12 Gran trockner Säure haltender) Schwefelsäure unter Erwärmung auf 80° und fügt sodann nach und nach eine Auflösung von 30 Gran Jod in 1150 Gran Alkohol zu. Nach dem Erkalten erhält man prachtvoll smaragdgrüne, metallglänzende Krystalle, die nach dem Auswaschen mit Essigsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol von 0,838 spec. Gew. etwa $^1/_3$ des angewendeten Chininsalzes betragen. Die Krystalle dieser Verbindung schiefsen in länglich rechteckigen, quadratischen, octogonalen und rhombischen Blättchen an, die bei langsamer Abkühlung oft sternförmig zusammengefügt sind. Ihre Grundform scheint das rhombische Prisma zu sein. Sie lösen sich leicht in der Mutterlauge beim Erwärmen auf 80° und setzen sich beim Erkalten wieder ab. Auch in verdünnter Schwefelsäure und heifsem Alkohol sind sie leicht löslich; Aether und Chloroform wirken nicht lösend darauf ein; von Ammoniak werden sie sogleich zersetzt, indem sie opak und orangegelb werden. Herapath erhielt bei der Analyse des Salzes Zahlen, welche nahe mit der Formel $C_{20}H_{12}NO_2 + J + SO_3 + 6\,HO$ übereinstimmen. Dafs das Jod in der Verbindung nicht den Wasserstoff substituirt, ergiebt sich daraus, dafs ihre Auflösung in heifsem verdünntem Alkohol oder Essigsäure auf Zusatz von Stärkekleister sogleich alles Jod als blaue Jodstärke fallen läfst. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heifse essigs. Lösung geht der ganze Jodgehalt in Jodwasserstoffsäure über, welches Verhalten zur Bestimmung des Jods als Jodsilber benutzt wurde. Der Wassergehalt wurde direct ermittelt durch Erhitzen des mit einem Ueberschufs von reinem (durch Wasserstoff reducirtem) metallischem Eisen gemengten Salzes in einem Strom von Wasserstoffgas und Auffangen des Wassers in einer Chlorcalciumröhre. Der ganze

Jodgehalt ging hierbei in Eisenjodür über. — Zerreibt man das schwefels. Jodchinin mit starkem Ammoniak, filtrirt und wascht mit kaltem Wasser, so erhält man eine röthlichgelbe Masse, die nahezu noch alles Jod und Chinin enthält; in der Lösung findet sich schwefels. Ammoniak und eine harzartige Materie. — Die (nach Ausfällung des Jods mittelst Silberlösung) durch Ammoniak gefällte Base hat nach Herapath die meiste Aehnlichkeit mit dem γ Chinin van Heijningen's (1); sie ist löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt aus diesen Lösungen nur schwierig; ihr in strahligen Büscheln krystallisirendes schwefels. Salz löst sich schon in 3 Th. kochendem Wasser und liefert in essigs. Lösung mit Jod sehr leicht wieder die polarisirende Verbindung, welche letztere sowohl in Betreff ihrer Constitution wie ihres optischen Verhaltens mit dem von Anderson beschriebenen Trijodcodeïn (2) verwandt zu sein scheint. Chinin.

Landerer (3) stellte einige Versuche über die Darstellung des *Ferrocyanchinins* an. Er erhielt aus der Mischung von schwefels. Chinin und Ferrocyankalium einen gelblichen Niederschlag auf Zusatz von Schwefelsäure. — Nach Dollfus (4) erhält man die fragliche Verbindung am Geeignetsten durch Vermischung alkoholischer Lösungen von Ferrocyanwasserstoffsäure und von Chinin.

H. G. Leers (5) hat das von F. L. Winckler (6) aufgefundene Chinidin einer näheren analytischen Untersuchung unterworfen. Diese Base wird gegenwärtig aus einer billigeren Chinarinde, der »*China Bogota*«, welche vorzugsweise Chinidin neben wenig Chinin (etwa 2,6 pC.) enthält, in gröfserem Mafsstabe zum Zweck der Vermischung mit Chinin dargestellt. — Das rohe, Chinin und Chinidin.

(1) Jahresber. f. 1849, 374. — (2) Jahresber. f. 1850, 429. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXI, 282. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 616. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 147; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 21; Pharm. Centr. 1853, 65; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 112; J. pharm. [3] XXII, 239; Chem. Gaz. 1853, 161. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 620.

Chinidin. einen gelbgrünen harzartigen Körper enthaltende, Chinidin wird durch 5- bis 6maliges Umkrystallisiren aus Alkohol und durch wiederholtes Behandeln mit Aether gereinigt. Aus Alkohol durch freiwillige Verdunstung krystallisirt bildet die reine Base farblose glasglänzende, stark gestreifte, harte Prismen von 86° und 94°, an den Enden mit Zuschärfungsflächen, die unter 114° 30′ zusammenstofsen und auf die schärferen Prismakanten aufgesetzt sind. Beim Zerreiben liefern sie ein weifses, electrisches Pulver; beim Erhitzen schmelzen sie bei 175° ohne Wasserverlust zu einer weingelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Chinidin schmeckt nicht so stark bitter als das Chinin. Es löst sich in 2580 Th. Wasser von 17°, in 1858 Th. Wasser von 100°, und in 12 Th. Alkohol (von 0,835 spec. Gew.) von 17°. 100 Th. Aether (von 0,728 spec. Gew.) lösen 0,7 Chinidin. Die Analyse des reinen Chinidins führte zur Formel $C_{36}H_{22}N_2O_2$. — Mit Kalihydrat destillirt liefert das Chinidin Chinolin. In Chlorwasser löst sich die gepulverte Base ebenso wie Chinin und Cinchonin ohne besondere Erscheinung auf; fügt man dieser Lösung Ammoniak zu, so tritt bei Chinidin keine Veränderung ein, die Chininlösung färbt sich grasgrün und aus der Cinchoninlösung wird die Base weifs ausgefällt. Will man das Chinidin auf Chinin prüfen, so schüttelt man die gepulverte Substanz mit Aether und vermischt letzteren mit Chlorwasser und Ammoniak, wo bei der geringsten Spur von Chinin die Flüssigkeit grün gefärbt wird.

Die Salze des Chinidins sind in der Regel in Wasser leichter löslich als die Chininsalze. In Weingeist lösen sie sich sehr leicht, in Aether fast nicht; die meisten liefern deutliche Krystalle. Ihre Lösungen geben mit Kali, Ammoniak, einfach- und doppelt-kohlens. Alkalien weifse pulverförmige, im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht lösliche Niederschläge; auch durch phosphors. Natron, Quecksilberchlorid, salpeters. Silberoxyd und Schwefelcyanammonium werden sie weifs gefällt; Gerbsäure giebt einen

schmutziggelben, Platinchlorid einen orangegelben, Goldchlorid einen hellgelben und Palladiumchlorür einen braunen Niederschlag. Das *neutrale schwefels. Chinidin*, $C_{36}H_{22}N_2O_2$, SO_3, HO bildet sternförmig gruppirte, lange seideglänzende Nadeln, die sich sehr leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether, in 130 Th. Wasser von 17° und in 16 Th. Wasser von 100° lösen. — Das saure *schwefels. Chinidin* krystallisirt unter der Luftpumpe schwierig in glänzenden asbestartigen Nadeln. Das *neutrale salzs. Chinidin*, durch Sättigen der Base mit Salzsäure in der Wärme bereitet, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grofsen, glasglänzenden rhombischen Prismen, welche sich in 27 Th. Wasser von 17° auflösen. In Alkohol sind sie sehr leicht, in Aether fast gar nicht löslich. Ihre Analyse entspricht der Formel $C_{36}H_{22}N_2O_2$, HCl, 2 HO. — Das *saure salzs. Chinidin* hat die Formel $C_{36}H_{22}N_2O_2$, 2 HCl + 2 HO; seine Krystalle haben glasglänzende, gewölbt ausgebildete Flächen, sie sind monoklinometrisch und zeigen $\infty P . 0 P . + P \infty$ ($\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 95°; $0 P : \infty P$ = 98°; $+ P \infty : \infty P$ = 116°; $+ P \infty : 0 P$ ungefähr = 127°); die Flächen 0 P und $+ P \infty$ sind vorzugsweise ausgebildet. — Das *Chinidinplatinchlorid* ist = $C_{36}H_{22}N_2O_2$, 2 HCl + 2 $PtCl_2$ + 4 HO; das *Chinidinquecksilberchlorid* = $C_{36}H_{22}N_2O_2$, 2 HCl, 2 HgCl. — Salpeters. Chinidin krystallisirt über Schwefelsäure in grofsen warzenförmigen Krusten von emailartigem Ansehen; chlors. Chinidin in langen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Prismen, die in der Wärme zuerst schmelzen, dann explodiren; unterschwefligs. Chinidin bildet in Wasser schwerlösliche, asbestartige Nadeln; flufss. und essigs. Chinidin leichtlösliche, seideglänzende Nadeln; die neutralen oxals., weins. und citrons. Salze sind schwerlöslich, die sauren leicht löslich. Leers hat aufserdem noch das ameisens., butters., valerians., chinas. und hippurs. Chinidin dargestellt. — Nach A. Wurtz (1) spricht die Zusammensetzung des Chinidin-

Chinidin.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 115.

Chinidin. platinchlorids und Chinidinquecksilberchlorids für die halbirte Formel der Base, die dann = $C_{18}H_{11}NO$ wäre.

Bouquet und Schäuffele (1) sprechen die Vermuthung aus, das von Leers untersuchte Chinidin könne auch das β Chinin van Heijningen's (2) sein, sofern eine grofse Aehnlichkeit in den Löslichkeitsverhältnissen und auch in der Zusammensetzung des schwefels. Salzes bestehe. Abgesehen von dem verschiedenen Verhalten des Chinins und des Chinidins gegen Chlorwasser und Ammoniak, wodurch beide Basen leicht unterschieden werden können, enthält das bei 110° getrocknete schwefels. Chinin 10,7 pC. Schwefelsäure, das schwefels. Chinidin bei 100° aber 12,0 pC., eine Differenz, die nicht einem Fehler der Analyse zuzuschreiben ist.

Paricin. F. L. Winkler (3) hat nähere Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften der von ihm schon vor einigen Jahren (4) in der *China de Para* (*China Jaen fusca*) aufgefundenen und Paricin genannten organischen Base mitgetheilt. In der, Chinasäure aber keine Chinovasäure enthaltenden, Rinde soll das Paricin an eine dem Chinaroth ähnliche Säure gebunden sein. Zur Darstellung des Paricins extrahirt man die fein gepulverte Rinde mit kochendem Alkohol von 80 pC., destillirt den Weingeist von den vereinigten Auszügen ab und behandelt den eingetrockneten Rückstand in gelinder Wärme mit verdünnter Salzsäure (1 Th. concentrirte Säure auf 30 Th. Wasser). Das Filtrat wird mit kohlens. Natron gefällt und das ausgeschiedene ziemlich reine Paricinhydrat ausgewaschen und getrocknet. Der von der Säure nicht gelöste Theil wird mit einer Auflösung von kohlens. Natron erwärmt und nach 12stündigem Stehen die dunkle Lösung von dem bräunlichgelben Sediment abgegossen, letzteres auf ein Filter gebracht, ausgewaschen,

(1) J. chim. méd. [3] VIII, 709. — (2) Jahresber. f. 1849, 371. — (3) N. Repert. Pharm. I, 11. — (4) Repert. Pharm. [2] XLII, 29; Berzelius' Jahresber. XXVII, 338.

sodann in verdünnter Salzsäure gelöst und mit kohlens. Natron gefällt. Die noch unreine Base wird in Aether gelöst und die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende terpentinartige gelbrothe Masse in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit kohlens. Natron ausgefällt. Das so erhaltene Paricin ist ein lockeres, blafsgelbes, beim Reiben nur wenig electrisch werdendes, amorphes Pulver, kaum merklich in Wasser, sehr leicht in Wasser und in Aether löslich. Seine Salze sind nicht krystallisirbar und in verdünnten Säuren schwerer löslich als in Wasser, wefshalb die neutralen wässerigen Lösungen des schwefels. oder salzs. Salzes auf Zusatz von Säuren gefällt werden. Nach einigen von Weidenbusch angestellten und von ihm selbst als ungenügend zur Feststellung der Formel der Base bezeichneten Analysen wäre das Hydrat = $C_{46}H_{25}N_2O_6$, HO. Das Platindoppelsalz gab 15,5 bis 16,2 pC. Platin; das chroms. Salz 16,1 pC. Säure. Paricin.

Th. Anderson (1) hat eine verdienstvolle Untersuchung über die krystallinischen Bestandtheile des Opiums ausgeführt. Den Ausgangspunkt hierzu bildete die ihm in grofsen Massen zu Gebot stehende Mutterlauge von der Fabrikation des salzs. Morphins nach dem Verfahren von Robertson und Gregory. Bekanntlich besteht dieses darin, den wässerigen Opiumauszug mit Chlorcalcium zu fällen und das Filtrat wiederholt zu verdampfen, wo nach dem Abpressen der Krystalle von salzs. Morphin eine schwarze, dicke Masse von der Consistenz des Theers erhalten wird. Aus dieser stellte Anderson die noch darin enthaltenen Basen in folgender Weise dar. Sie wird mit Wasser verdünnt, durch ein Tuch colirt, mit Ammoniak vollkommen ausgefällt und der auf einem Tuchfilter gesammelte Niederschlag stark ausgeprefst, und dieses unter Im Opium enthaltene Basen u. a.

(1) Trans. of the Royal Soc. of Edinb. XX, part III, 347; Chem. Soc. Qu. J. V, 257; Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 179; J. pr. Chem. LVII, 358.

Im Opium enthaltene Basen u. a.

Anfeuchten mit Wasser mehrmals wiederholt, bis die abrinnende Flüssigkeit nicht mehr dunkel gefärbt ist. Dieser Niederschlag besteht hauptsächlich aus Narcotin, welchem viel Harz und eine geringe Menge Thebaïn beigemischt ist; das Filtrat enthält Narceïn. — Eine Portion des Niederschlags wird mit rectificirtem Weingeist gekocht und heifs filtrirt, wo beim Erkalten unreines Narcotin sich absetzt, das auf einem Tuch gesammelt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und ausgepreſst wird. Man zerreibt es mit concentrirter Kalilauge zu einem Teig, läſst es einige Zeit stehen, fügt dann Wasser zu, und krystallisirt das sich absetzende weniger gefärbte Narcotin nach dem Waschen mit Wasser wiederholt aus kochendem Alkohol um. Die Mutterlauge der ersten gefärbten Krystalle wird zur Auflösung neuer Quantitäten des Niederschlags angewendet. Destillirt man endlich den Alkohol aus der Mutterlauge ab, so bleibt eine dunkle, amorphe Masse, die viel, mit wenig Narcotin gemengtes Harz und alles Thebaïn des ursprünglichen Niederschlags enthält. Sie wird mit heifser verdünnter Essigsäure behandelt, und die Auflösung, welche die Basen und wenig Harz enthält, mit basisch-essigs. Bleioxyd bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wodurch alles Narcotin und Harz gefällt wird, während das Thebaïn in Lösung bleibt. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure vom Bleiüberschuſs befreit, und das Thebaïn mit Ammoniak gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Zu dem Filtrat von der ersten Fällung durch Ammoniak (S. 537 f.), welches Narceïn enthält, setzt man essigs. Bleioxyd, filtrirt den schmutzigbraunen Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrat den Bleiüberschuſs mittelst Schwefelsäure, sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak und überläſst sie in mäſsiger Wärme der Verdunstung. Bei einer gewissen Concentration erscheint ein dünnes Häutchen auf der Oberfläche und beim Erkalten setzen sich nach einigen Tagen krystallinische, meist etwas braun gefärbte Massen ab. Sie werden

in viel kochendem Wasser gelöst; das Filtrat füllt sich beim Erkalten mit seideglänzenden Krystallen von Narceïn, die zur Entfernung von Gyps in Alkohol gelöst und endlich aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden.

Im Opium enthaltene Basen u. s.

Das schon früher von Pelletier (1) und auch von Couërbe (2) analysirte *Narceïn* hat nach Anderson's jetziger genauerer Analyse die Formel $C_{46}H_{29}NO_{18}$. Sie wurde durch die Analyse des 14,56 pC. Platin enthaltenden Platindoppelsalzes controlirt. Das Narceïn krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, mit einander verfilzten Nadeln. Es ist in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Ammoniak und verdünnte Auflösungen von Kali oder Natron lösen es leichter als Wasser; durch Zusatz von viel concentrirter Kalilauge wird es aber, selbst aus heifser Lösung, als ölige, einige Zeit flüssig bleibende Masse ausgeschieden. Wird es mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an und mit Kali entwickelt sich sodann der Geruch einer flüchtigen Base. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Oxalsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rother, beim Erwärmen grüner Farbe. Starke Salzsäure löst es, giebt aber mit reinem Narceïn nicht die von Pelletier als characteristisches Merkmal angegebene blaue Farbe. — Das salzs. Narceïn erhält man bald in strahligen Nadeln, bald in kurzen, dicken, unregelmäfsigen Prismen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, reagiren sauer und haben, bei 100° getrocknet, die Formel $C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl. — Das schwefels. Narceïn setzt sich in büschelförmig vereinigten, der Base selbst ähnlichen Nadeln ab, die schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Wasser sind. Salpeters. Narceïn bildet strahlige, in kaltem Wasser schwerlösliche Krystallgruppen. Das Platindoppelsalz hat die Formel $C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl, $PtCl_2$.

(1) Ann. ch. phys. [2] L, 262; Berzelius' Jahresber. XIII, 261. — (2) Ann. ch. phys. [2] LIX, 151; Berzelius' Jahresber. XVI, 272.

Im Opium enthaltene Basen u. a.

Anderson fand durch die Analyse des *Thebaïns* keine der früher von anderen Chemikern dafür aufgestellten Formeln (von Pelletier (1) $C_{34}H_{18}NO_6$, von Couërbe (2) $C_{25}H_{13,5}NO_4$, von Kane (3) $C_{25}H_{14}NO_3$) bestätigt. Nach ihm enthält das Thebaïn 2 At. Kohlenstoff mehr als das Codeïn und ist $= C_{38}H_{21}NO_6$, welche Formel durch die Analyse des salzs. Thebaïns und des Platindoppelsalzes controlirt wurde. — Das Thebaïn krystallisirt aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung in silberglänzenden quadratischen Tafeln. Es ist unlöslich in Wasser, Kali und Ammoniak, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether. Seine Salze können aus wässerigen Lösungen nicht krystallisirt erhalten werden. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich tief roth; mit Salpetersäure bildet es, unter heftiger Entwickelung rother Dämpfe, eine gelbe Lösung, die mit Kali eine flüchtige Base entwickelt. Die salzs. Lösung wird beim Verdampfen dunkel, unter Bildung eines harzigen, nur theilweise in Wasser löslichen Körpers. Das salzs. Thebaïn, $C_{38}H_{21}NO_6$, HCl, 2 HO, scheidet sich in feinen rhombischen Krystallen aus, wenn man die mit wenig starkem Alkohol vermischte Base mit einer alkoholischen Auflösung von Salzsäure sättigt. Das Salz ist sehr *leicht löslich in Wasser, in starkem Alkohol schwerlöslich* und in Aether unlöslich. Das Thebaïnplatinchlorid, $C_{38}H_{21}NO_6$, HCl, $PtCl_2 + 2$ HO ist ein gelbes krystallinisches Pulver. Schwefels. Thebaïn erhält man theils krystallinisch, theils harzartig, auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer ätherischen Lösung der Base. Mit Quecksilberchlorid entsteht in dem salzs. Salz ein weifser, mit Goldchlorid ein orangegelber Niederschlag.

Anderson untersuchte ferner verschiedene *Zersetzungsproducte des Narcotins.* Mit concentrirter Salpetersäure liefert das Narcotin, unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe,

(1) J. pharm. [2] XXI, 569; Berzelius' Jahresber. XVI, 205. — (2) Ann. ch. phys. [2] LIX, 155; Berzelius' Jahresber. XVI, 205. — (3) Ann. Ch. Pharm. XIX, 9; Berzelius' Jahresber. XVII, 264.

nur harzartige rothe oder orangegelbe amorphe Producte; erwärmt man aber 600 Gran Narcotin mit 2½ Unzen Salpetersäure von 1,40 spec. Gew., die mit dem 10fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, im Wasserbad auf 49°, so schmilzt die Base zu einer gelblichen Masse, die sich nach und nach ohne Entwickelung rother Dämpfe auflöst. Wenn die Lösung nahezu vollendet ist, so scheiden sich weifse krystallinische Flocken ab, die nach und nach die ganze Flüssigkeit anfüllen, immer aber in sehr geringer Menge im Verhältnifs zum angewendeten Narcotin. Durch Asbest abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt geben diese Flocken farblose Nadeln einer Substanz, welche Anderson *Teropiammon* nennt. Sie ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Aether und in kaltem Alkohol, leichter in kochendem. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit schön carmoisinrother Farbe; durch Salpetersäure wird sie zersetzt; Salzsäure und Ammoniak wirken nicht darauf ein. Beim Kochen mit Kali entwickelt sich Ammoniak, indem sich Opiansäure, aber keine Xanthopénsäure erzeugt. Die Analyse ergab die Formel $C_{60}H_{29}NO_{26}$, wonach es sich also von Wöhler's Opiammon $= C_{40}H_{19}NO_{16}$ dadurch unterscheidet, dafs letzteres aus 2 Aeq. Opiansäure und 1 Aeq. Ammoniak unter Austreten von 4 Aeq. Wasser entstanden ist, während das Teropiammon aus 3 Aeq. Opiansäure und 1 Aeq. Ammoniak, und zwar ebenfalls unter Austreten von 4 Aeq. Wasser, sich erzeugt hat. Anderson schlägt defshalb für die Wöhler'sche Verbindung die Bezeichnung *Binopiammon* vor. — Die gelbe Flüssigkeit, aus der sich das Teropiammon abgeschieden hat, liefert beim Uebersättigen mit Kali Cotarnin als krystallinisches Pulver, während in der alkalischen Flüssigkeit aufser Opian- und Hemipinsäure noch eine andere Verbindung enthalten ist, welche Anderson *Opianyl* nennt. Um diese zu gewinnen, wird die Lösung verdampft und die von dem Salpeter abgegossene

Im Opium enthaltene Basen u. a.

Im Opium enthaltene Basen u. a.

Mutterlauge mit Alkohol behandelt; nach dem Abdestilliren des Alkohols fügt man Salzsäure zu, wo ein Niederschlag entsteht, der die erwähnten drei Körper enthält, wenn die Bedingungen der Oxydation richtig eingehalten waren und dieselbe sehr gelinde vor sich ging; andernfalls fehlt öfters sowohl Opiansäure als Opianyl. — Um das letztere rein zu erhalten wird der durch Salzsäure erzeugte Niederschlag in viel heifsem Wasser gelöst, wo sich beim Erkalten Krystalle von Opianyl und etwas Opiansäure absetzen; sie werden durch Auflösen in kochendem Wasser und in Alkohol gereinigt. Scheidet sich Hemipinsäure mit aus, so fällt man letztere mit neutralem essigs. Bleioxyd, wascht mit heifsem Wasser und verdampft, wo das Opianyl auskrystallisirt. Man erhält es so in langen farblosen Nadeln, welche sich sparsam in kaltem, besser in heifsem Wasser, auch in Alkohol und Aether lösen. Mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser gekocht schmilzt es unter der Flüssigkeit, im trockenen Zustande erhitzt schmilzt es bei 110° und erstarrt wieder bei 104°,5. Mit Schwefelsäure liefert es in der Kälte eine farblose, beim Erwärmen characteristisch purpurroth werdende Lösung; durch Salpetersäure wird es zersezt. Mit Metalloxyden geht es keine Verbindungen ein. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{10}O_8$. — Es scheint Anderson entgangen zu sein, dafs der Körper, welchen er Opianyl nennt, seinen Eigenschaften wie seiner Zusammensetzung nach dem von Couërbe in dem Opium entdeckten Meconin so nahe steht, dafs die Vermuthung, sie seien identisch, die gröfste Wahrscheinlichkeit für sich hat. — Ist das Opianyl (oder Meconin) = $C_{20}H_{10}O_8$, die Opiansäure = $C_{20}H_{10}O_{10}$ und die Hemipinsäure = $C_{20}H_{10}O_{12}$, so ergiebt sich die Verwandtschaft dieser Verbindungen auf den ersten Blick. Aus dem Narcotin entsteht das Opianyl durch Oxydation von 2 Aeq. Wasserstoff und Spaltung des Rests in Cotarnin und Opianyl:

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{46}H_{23}NO_{14}} + 2\,O = \underset{\text{Cotarnin}}{C_{26}H_{13}NO_6} + \underset{\text{Opianyl.}}{C_{20}H_{10}O_8} + 2\,HO$$

Im Opium enthaltene Basen u. a.

Durch Zutritt von weiteren 2 oder 4 Aeq. Sauerstoff entsteht in derselben Weise Opiansäure oder Hemipinsäure. Zieht man von der Formel des Narcotins die des Cotarnins ab, so bleibt $C_{20}H_{12}O_8$ (Opianylwasserstoff) als Paarling des Cotarnins, eine Verbindung, die in ähnlicher Beziehung zum Opianyl steht, wie Alloxantin zu Alloxan. Versuche, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Opianyl oder durch Gährung des Narcotins diesen Körper zu isoliren, waren ohne Erfolg. — Einmal erhielt Anderson durch Einwirkung von Salpetersäure auf Narcotin eine dem Opianyl ähnliche, bei 96° schmelzende Verbindung, die sich bei der Analyse als Opianylhydrat $= C_{20}H_{10}O_8 + HO$ auswies.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Opianyl abgesetzt hat, liefert beim Verdampfen Krystalle von *Opiansäure*, die durch Auflösen in Wasser oder Alkohol leicht zu reinigen sind. Die von Anderson ausgeführte Analyse derselben entspricht der Formel $C_{20}H_{10}O_{10}$. — Den Opiansäure-Aether, der sich nach Wöhler nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf eine Mischung der Säure und Alkohol bilden soll, erhielt Anderson zufällig bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Auflösung von opians. Kali in farblosen Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser lösen und bei 92°,2 schmelzen. Er ist $= C_{24}H_{14}O_{10}$.

Bei weiterem Verdampfen der Lösung, aus welcher die Opiansäure gewonnen wurde, erhält man *Hemipinsäure*, deren Lösung man am besten mit essigs. Bleioxyd ausfällt und den gewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Zusammensetzung dieser, im reinen Zustand farblosen, Säure entspricht der Formel $C_{20}H_{10}O_{12}$ (1); sie ist zweibasisch, sofern ein saures Kalisalz und eine Aetherhemipinsäure existiren. Das saure hemipinsaure Kali setzt sich

(1) Dies ist das Doppelte der von Wöhler (Ann. Ch. Pharm. L, 17) angenommenen Formel.

Im Opium enthaltene Basen u. a.

beim Verdampfen der zur Hälfte mit Kali gesättigten Säure in dicken sechsseitigen Tafeln ab, ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether; es ist = KO, HO, $C_{20}H_8O_{10}$ + 5 HO. Das neutrale Salz krystallisirt schwierig. Hemipins. Silberoxyd, 2 AgO, $C_{20}H_8O_{10}$ ist ein weifser Niederschlag. — Leitet man durch eine Auflösung von Hemipinsäure in absolutem *Alkohol salzs. Gas*, so erhält man, nach dem Verdampfen zur Trockne und *Umkrystallisiren* des Rückstandes aus Wasser oder Alkohol, büschelförmige Nadeln von *Aetherhemipinsäure*, die bei 132°,2 schmelzen und sich leicht in heifsem Wasser lösen. Ihre Auflösung in Kali entwickelt beim Kochen Alkohol. Die krystallisirte Säure hat die Formel C_4H_5O, HO, $C_{20}H_8O_{10}$ + 3 HO. Sie fällt weder Blei- noch Silbersalze, mit Eisenchlorid giebt sie aber einen bräunlich-gelben Niederschlag.

Behandelt man *Cotarnin* mit concentrirter Salpetersäure, so entsteht Oxalsäure; mit verdünnterer und nicht überschüssig angewendeter Säure entsteht aber *Apophyllensäure*, die nämliche Säure, welche Wöhler (1) als Zersetzungsproduct des Cotarnins mittelst Platinchlorid erhalten hat. Am besten gelingt die Darstellung, wenn man das Cotarnin in Salpetersäure löst, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt ist, und dann starke Salpetersäure zufügt und die Mischung ins Kochen bringt, wo sich reichlich rothe Dämpfe entwickeln. Nach einiger Zeit prüft man, ob eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von viel Alkohol und Aether Krystalle absetzt, worauf man das Ganze so behandelt; andernfalls fährt man mit der Digestion fort. Die durch wiederholte Krystallisation gereinigte Apophyllensäure ist löslich in Wasser und in concentrirter Schwefelsäure, aber nicht in Alkohol oder Aether. Sie schmilzt bei 205° und erstarrt wieder krystallinisch. Alle ihre Salze sind leicht löslich. Ihre Analyse, durch die des Silbersalzes controlirt, ergab die Formel $C_{16}H_7NO_8$, welche, da die Nebenproducte

(1) Ann. Ch. Pharm. L, 24; Berzelius' Jahresber. XXIV, 439.

noch unbekannt sind, noch nicht in Zusammenhang mit der des Cotarnins gebracht werden kann. Von der Anthranilsäure $C_{14}H_7NO_4$ unterscheidet sich die Apophyllensäure durch die Elemente von 2 CO_2, welche letztere mehr enthält. Nach Wöhler liefert die Apophyllensäure bei der Destillation Chinolin. Anderson erhielt daraus, neben einem nicht basischen Oel, eine Base, welche er nicht für Chinolin hält, die aber, ihrem Verhalten zu Chlorkalk nach, auch kein Anilin war. Apophyllens. Silberoxyd, $AgO, C_{16}H_6NO_7$, erhält man als krystallinisches Pulver durch Digestion der Säure mit kohlens. Silberoxyd und Fällung mit einer Mischung von Alkohol und Aether. Es explodirt nicht. Fällt man eine Auflösung eines apophyllens. Alkalis mit salpeters. Silberoxyd, so erhält man ein schwerlösliches krystallinisches, sehr heftig explodirendes Doppelsalz $= AgO, C_{16}H_6NO_7 + AgO, NO_5$. Das Ammoniaksalz bildet kleine prismatische, leicht lösliche Nadeln; das Barytsalz warzenförmige Krystalle. — Einmal erhielt Anderson neben Apophyllensäure eine andere Substanz in gelben nadelförmigen Krystallen, deren Analyse der Formel $C_{36}H_{13}NO_{14}$ entsprach, die aber aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnte. — Die Mutterlauge, aus welcher die Apophyllensäure gewonnen wurde, liefert beim Verdunsten einen dunkelgefärbten Syrup, aus welchem durch Destillation mit Kali neben Ammoniak auch Methylamin, Aethylamin und noch eine dritte Base von höherem Atomgewicht entwickelt wird.

Im Opium enthaltene Basen u. s.

Im Jahresbericht für 1850, 431 wurde nach einer vorläufigen Mittheilung Anderson's schon angegeben, dafs dieser Chemiker durch Behandlung mehrerer organischer Basen, wie namentlich Morphin, Strychnin, Piperin und Nicotin, mit Salpetersäure und dann mit Kali flüchtige Basen erhalten habe. Für die aus Piperin auf diese Weise dargestellte Base hat Anderson (1) später auch die durch Analyse des

Piperin; Piperidin.

(1) Rep. of the 20. Brit. Assoc. f. 1850, Notic. and Abstr. 47; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 345.

Piperin; Piperidin.

Platindoppelsalzes ermittelte Zusammensetzung mitgetheilt. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht, unter Entwickelung rother Dämpfe und einer nach Bittermandelöl riechenden Substanz, ein braunes Harz, welches sich in Kali mit blutrother Farbe löst und beim Kochen damit eine flüchtige, eigenthümlich aromatisch riechende organische Base entwickelt. Das salzs. Salz dieser Base krystallisirt leicht aus Alkohol in zolllangen Nadeln; das Platindoppelsalz hat nach der Analyse die Formel $C_{10}H_{11}N$, HCl, $PtCl_2$, wonach also die Base von dem Amylamin sich nur durch einen Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff unterscheidet. — Nach der Angabe von Th. Wertheim (1) entsteht durch Zersetzung des Piperins mit Natronkalk Picolin, $C_{12}H_7N$; Cahours (2) hat nun später, aber unabhängig (3) von Anderson, gefunden, dafs durch Destillation von Piperin mit 2 bis 3 Th. Natronkalk, neben Wasser und einer geringen Menge einer neutralen, aromatisch riechenden Substanz, zwei flüchtige Basen erhalten werden, von denen die eine, flüchtigere und $^9/_{10}$ des Destillats betragende, die nämliche Zusammensetzung besitzt, welche Anderson für das Product der Einwirkung von Salpetersäure und Kali auf Piperin ermittelte. Versetzt man das rohe Destillat mit Stücken von Kalihydrat, so scheidet sich ein leichtes, in allen Verhältnissen in Wasser lösliches Oel ab, das bei der Destillation fast ganz bei 105 bis 108° übergeht; zuletzt steigt das Thermometer auf 110°, wo es constant bleibt. Das flüchtigere, $^9/_{10}$ des ganzen Destillats betragende Product geht bei der Rectification bei 106° über, und ist die von Cahours *Piperidin* genannte und näher untersuchte Base. Diese ist ein farloses, stark ammoniakalisch, zugleich pfefferartig riechendes Liquidum, das stark

(1) Jahresber. f. 1849, 378. — (2) Compt. rend. XXXIV, 481; Instit. 1852, 98; Arch. ph. nat. XX, 66; J. pr. Chem. LVI, 203; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 342; Pharm. Centr. 1852, 326; Chem. Gaz. 1852, 167; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 76. — (3) Compt. rend. XXXIV, 564. 696.

alkalisch reagirt, die stärksten Säuren sättigt und sehr ätzend schmeckt. Die wässerige Lösung verhält sich gegen Salzlösungen wie Ammoniak, nur scheint sie weder Kupfer- noch Zinkoxyd aufzulösen. Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sowie mit Schwefel-, Salpeter- und Oxalsäure bildet die Base krystallisirbare Verbindungen. Das salzs. Salz liefert mit Goldchlorid ein aus goldgelben Nadeln bestehendes Pulver, mit Platinchlorid oft zolllange Nadeln des Doppelsalzes. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}N$, und diese 4 Vol. Dampf (die Dampfdichte wurde gefunden = 2,98 u. 2,96). Cahours versuchte, von der Ansicht ausgehend, dafs das Piperidin der Amylreihe angehören möchte, die Bildung desselben durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$ oder auf die Verbindung $C_{10}H_9Br$, in alkoholischer Lösung, jedoch ohne Erfolg; eben so wenig zeigten die Verbindungen C_4H_3Br, C_6H_5Br und C_8H_7Br eine Einwirkung. Bringt man aber das Piperidin mit Jodäthyl zusammen, so tritt so heftige Zersetzung ein, dafs ein Theil der Substanz — wenn nicht gut abgekühlt wird — aus dem Gefäfse geschleudert wird. Beim Erhitzen des Gemenges im Wasserbade in verschlossenen Röhren erhält man eine weifse Krystallmasse, die mit Kali zersetzt ein dem Piperidin ähnliches, aber weniger ammoniakalisch riechendes Oel abscheidet, das bei 128° siedet und nach der Formel $C_{14}H_{15}N = C_{10}H_{10}(C_4H_5)N$ zusammengesetzt ist. Das Piperidin hat demnach, in Berührung mit Jodäthyl, 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. des Alkoholradikals C_4H_5 ausgetauscht, unter Bildung von Aethylpiperidin. Mit Jodmethyl und Jodamyl entstehen in gleicher Weise Methylpiperidin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_{10}(C_2H_3)N$, bei 117° siedend, und Amylpiperidin $C_{20}H_{21}N = C_{10}H_{10}(C_{10}H_{11})N$, bei 186° siedend. — Erwärmt man das Aethylpiperidin von Neuem mit Jodäthyl einige Tage auf 100°, so erhält man eine harte, aus Alkohol leicht krystallisirbare Krystallmasse, die mit Kali erhitzt sich in Jodäthyl und Aethylpiperidin spaltet, sich also dem Teträthylammo-

Piperin; Piperidin.

Piperin; Piperidin.

niumjodid entsprechend verhält. Mit Jodamyl erhält man ähnliche Resultate. Hieraus geht hervor, dafs das Piperidin eine Imidbase ist, worin also 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Radicaläquivalente ersetzt sind. Cahours vermuthet, die Formel der Base sei = N, H, C_4H_5, C_6H_5, also Aethylallylamin, was aber durch directe Versuche festzustellen wäre. — Das Piperidin verbindet sich, unter Wärmeentwickelung, direct mit Schwefelkohlenstoff zu einer aus Alkohol in oft sehr grofsen monoklinometrischen Prismen (1) krystallisirenden Verbindung $C_{11}H_{11}NS_2$. Von salpetriger Säure wird das Piperidin unter Bildung eines aromatisch riechenden, schweren Liquidums zersetzt, dessen Zusammensetzung nocht nicht festgestellt ist. Kocht man äquivalente Mengen von schwefels. Piperidin und cyans. Kali in wässeriger Lösung, so entsteht neben schwefels. Kali Piperidinharnstoff, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, der in langen Nadeln krystallisirt; die nämliche Verbindung scheint sich auch zu bilden beim Einleiten von Cyansäuredampf in Piperidin. — Mit cyans. Methyl- und Aethyloxyd bildet das Piperidin die Harnstoffe $C_{14}H_{14}N_2O_2$ und $C_{16}H_{16}N_2O_2$, die sich zum Piperidinharnstoff verhalten, wie Methyl- und Aethylharnstoff zum gewöhnlichen Harnstoff. — Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Piperidin erhält man einen anfangs ölartigen, dann erstarrenden, aus Alkohol in farblosen, dem Benzamid ähnlichen Prismen krystallisirenden Körper, das Benzopiperid, $C_{24}H_{15}NO_2$. Mit Chlorcumyl entsteht in derselben Weise der Körper $C_{30}H_{21}NO_2$.

Strychnin.

G. Kohl und A. Swoboda (2) haben gefunden — wie schon vor ihnen Nicholson und Abel (3), — dafs aus einem Gemische heifser Lösungen von neutralem salzs. Strychnin und Cyanquecksilber eine Doppelverbindung von der Formel $C_{44}H_{22}N_2O_4$, HCl, HgCy herauskrystallisirt.

(1) Sénarmont fand im klinodiagonalen Hauptschnitt $\infty P : \infty P = 116^{\circ}4'$, $\infty P : -P = 141^{\circ}6'$; $0P : \infty P = 96^{\circ}52'$. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 252; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 339; J. pr. Chem. LVIII, 267; Pharm. Centr. 1852, 953. — (3) Jahresber. f. 1849, 381.

Bardet (1) hat Versuche angestellt über die Anwendung des Chlors als Gegengift bei Strychnin-Vergiftungen. Von 20 mit *Nux vomica* vergifteten Hunden wurden 16 bei folgender Behandlung wieder gerettet. Sie erhielten 5 Grm. flüssiges Chlor (Chlorwasser?) in 250 Grm. Wasser, und nach 10 Minuten 0,05 Grm. Brechweinstein in lauem Wasser gelöst; nach dem ersten Erbrechen nochmals 4 Grm. Chlor in derselben Wassermenge und in 10 Minuten wieder 0,05 Brechweinstein. Bei 3 der nicht geretteten Hunde trat kein Erbrechen ein. Strychnin.

Riegel (2) hat, mit Bezug auf eine Angabe von Thorel (3) — wonach Kermes ein wirksames Gegenmittel gegen Strychninvergiftungen sein soll — nachgewiesen, dafs aus einer Mischung von Strychnin und Kermes das erstere unverändert wieder abgeschieden werden könne.

Vermischt man, nach G. Kohl und A. Swoboda (4), eine heifse Lösung von Caffeïn in 85procentigem Weingeist mit einer heifsen wässerigen Lösung von Cyanquecksilber, so scheiden sich beim Erkalten farblose, nadelförmige Krystalle ab, die in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{10}N_4O_4$, 2 HgCy. Caffeïn.

J. D. Perrins (5) hat auch in dem Columboholz von Ceylon (von *Menispermum fenestratum*) das von Bödeker (6) schon in der officinellen Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*) nachgewiesene Berberin aufgefunden. Er digerirte das wässerige Extract des Holzes in der Siedehitze wiederholt mit Alkohol und destillirte vom Filtrat den letzteren wieder ab. Der fast syrupartige Rückstand lieferte durch Krystallisation nach einigen Tagen viel unreines Berberin, das durch wiederholtes Umkrystallisiren Berberin.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 464. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 346. — (3) J. pharm. [3] XVII, 185. — (4) In der S. 548 angef. Abhandl. — (5) Phil. Mag. [4] IV, 99; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 276. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 635.

Berberin. unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt wurde. Die Analyse des salzs. Salzes sowie des Platindoppelsalzes ergab Zahlen, welche mit der von Fleitmann für das Berberin aufgestellten Formel $C_{42}H_{18}NO_9$ übereinstimmten.

G. Kohl und A. Swoboda (1) haben eine Verbindung von salzs. Berberin mit Cyanquecksilber dargestellt und analysirt. Sie scheidet sich beim Vermischen heifser wässeriger Lösungen beider Salze in gelben Krystallnadeln aus, die in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich sind. Die Analyse führte zu der Formel $C_{42}H_{18}NO_9$, HCl, HgCy.

Fumarin. Nach Hannon (2) enthält die *Fumaria officinalis*, und zwar die in voller Blüthe im Juni oder Juli gesammelte, und in feuchtem, gut gedüngtem Boden gewachsene Pflanze 5 bis 6 pC. einer organischen Base, welche er *Fumarin* nennt. Um diese Base zu gewinnen, zerstampft Hannon das Kraut mit gleichviel Wasser zu einem Brei, erwärmt diesen nach dem Ansäuren mit Essigsäure (oder Salzsäure) einige Stunden im Wasserbade, und filtrirt. Das zum Syrup verdampfte Filtrat wird mit kochendem Alkohol behandelt, der das essigs. (oder salzs.) Fumarin auflöst und dasselbe nach dem Verdampfen und Entfärben mit Thierkohle in feinen Nadeln absetzt. — Oder man vermischt den abgeprefsten und filtrirten Saft der Pflanze mit dem doppelten Volum Wasser, fällt mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat den Bleiüberschufs mit verdünnter Schwefelsäure, und verdampft die Flüssigkeit, wo sich das Fumarinsalz krystallinisch absetzt. — Das Fumarin wird aus seinen Salzen durch ätzende oder kohlens. Alkalien als käsiger Niederschlag abgeschieden. Es läfst sich durch freiwillige Verdunstung seiner Lösung in heifsem Alhohol — nicht durch Verdampfen in der Wärme — krystallisirt erhalten. Die Salze des Fumarins schmecken bitter. Nach Hannon verdankt die Pflanze demselben ihre eigenthümliche

(1) In der S. 548 angef. Abhandl. — (2) J. chim. méd. [3] VIII, 705.

Wirkung. — Schon Peschier (1) will übrigens in dem Erdrauch eine Base gefunden haben.

Berthelot (2) hat gefunden, dafs bei der Einwirkung von Salmiak auf Alkohol, bei höherer Temperatur und in verschlossenen Röhren, neben Aether auch Aethylbasen erzeugt werden. — Erhitzt man Salmiak mit absolutem Alkohol in verschlossenen Röhren, so beginnt die Aetherbildung bei 260°; bei 400°, wo die Zersetzung des Alkohols fast vollständig ist, trennt sich die Flüssigkeit in eine wässerige und eine ätherische Schicht, unter Bildung von nur wenig ölbildendem Gas. Jodammonium bewirkt diese Zersetzung noch vollständiger über 360°. Die untere, wässerige Schichte enthält ein Gemenge der salzs. (oder jodwasserstoffs.) Salze der Aethylbasen, mit vorherrschendem Aethylamin. Auch beim Erhitzen von Aether mit Jodammonium auf 400° entstehen diese Basen, wahrscheinlich auch Teträthylammonium. Oelbildendes Gas wird, in verschlossenem Gefäfs mit Jodammonium erhitzt, nicht absorbirt. — Methylbasen entstehen aus Holzgeist und Salmiak bei 300°; aus Holzgeist und Jodammonium, wie es scheint, schon bei 100° und vor der Bildung des Aethers. Bildung von Aethyl- und Methylbasen.

T. S. Hunt (3) hat, Gerhardt's Ansichten folgend, Betrachtungen mitgetheilt über die Beziehungen in der Constitution der Wurtz-Hofmann'schen Basen, der Bunsen'schen Kakodylreihe und der Löwig'schen Stibäthylverbindungen.

Verdampft man nach M. Reckenschufs (4) eine wässerige Lösung von salzs. Aethylamin mit überschüssigem Palladiumchlorür im Wasserbade, so erhält man grofse, schwarze, im durchfallenden Lichte sehr schön rothe Krystalle, die federfahnenartig gruppirt sind. Sie enthalten, Aethylamin.

(1) Handb. d. organ. Chem. von J. Liebig, 633. — (2) Compt. rend. XXXIV, 801; Instit. 1852, 162; J. pharm. [3] XXII, 34; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 109; J. pr. Chem. LVI, 466; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 63. — (3) Sill. Am. J. [2] XIII, 206; Phil. Mag. [4] III, 392; Pharm. Centr. 1852, 737. — (4) Wien. Acad. Ber. IX, 256; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 343; J. pr. Chem. LVIII, 271; Pharm. Centr. 1852, 952.

Aethylamin. nach Reckenschufs, 31,26 pC. Palladium, und sind $= C_4H_7N, HCl, PdCl$. — Auch salzs. Trimethylamin bildet mit Palladiumchlorür ein krystallisirbares Doppelsalz.

Verdampft man nach G. Kohl und A. Swoboda (1) eine Lösung von neutralem salzs. Aethylamin mit Cyanquecksilber im Wasserbade, so erhält man blätterige Krystalle, die leicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist löslich sind. Ihre Analyse ergab die Formel $C_4H_7N, HCl, 2\,HgCy$.

Mit Chinin, Piperin und Solanin konnten Kohl und Swoboda keine krystallinischen Verbindungen mit Cyanquecksilber hervorbringen.

Trimethylamin und Propylamin. Schon in dem vorigen Jahresbericht (für 1851, 481) wurde, bei Gelegenheit des Berichts über die Entdeckung von Propylamin in der Häringslake durch Wertheim, erwähnt, dafs sich die Vermuthung von Hofmann, diese Base sei kein Propylamin, sondern Trimethylamin, bestätigt habe. Nach Versuchen von H. Winkles, vorläufig mitgetheilt von A. W. Hofmann (2), ist der Hauptbestandtheil eines Gemenges verschiedener, in der Häringslake enthaltener Basen Trimethylamin, sofern dasselbe mit Jodmethyl sogleich zu einer Krystallmasse von Tetramethylammoniumjodid erstarrt und alle Eigenschaften des synthetisch dargestellten Trimethylamins besitzt. — Demnach ist es wahrscheinlich, wenn nicht gewifs, dafs auch die nachstehend mitgetheilten Angaben sich nicht auf Propylamin, sondern auf Trimethylamin beziehen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Walz (3) erhält man durch Digestion von Mutterkorn (*Secale cornutum*) mit $\frac{1}{8}$ Kalkhydrat und Dampfdestillation ein an Propylamin reiches Destillat. — Walz (4) bestätigt auch die Entdeckung von Dessaignes (5), sofern er durch Destil-

(1) In der S. 548 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 116; Compt. rend. XXXV, 62; Instit. 1852, 223; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 68; Pharm. Centr. 1852, 735. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 242. — (4) Ebendas. XXIV, 227. — (5) Jahresber. f. 1851, 481.

lation des getrockneten Krautes von *Chenopodium vulvaria* mit Kalkhydrat ein alkalisches Destillat erhielt, das nach dem Sättigen mit Salzsäure, Verdampfen, Fällen des alkoholischen Auszugs mit Platinchlorid und Umkrystallisiren ein Salz von der procentischen Zusammensetzung des Propylaminplatinchlorids erhielt. Trimethylamin und Propylamin.

F. L. Winckler (1) hat ebenfalls aus Mutterkorn durch Destillation mit Kali neben Ammoniak Propylamin erhalten; er behauptet (2), den Beweis nicht schuldig bleiben zu wollen, dafs Blutroth und die im Mutterkorn enthaltene Propylamin- oder Secalin-Verbindung nicht verschieden seien, soferne beide Eisen enthalten und man durch Destillation von eingetrocknetem Ochsenblut mit Aetzkalk und wässerigem Aetzkali Propylamin als Destillat erhalte. Die Farbe des Bluts — und hierin scheint die Stärke der Beweisführung zu liegen — gehe dabei wie die des Mutterkorns in Grün über. Auch aus Leberthran (und Harn) will Winckler Propylamin dargestellt haben, und zwar in folgender Weise, die auf umständlichem Wege nur ein gewöhnliches Ammoniaksalz liefert, das einen Thran- oder Harngeruch besitzt. Er verseift mit etwa 1 pC. Salmiak vermischten Leberthran in einer verschlossenen Flasche mit $^2/_3$ des Gewichts starker Kalilauge, und destillirt die Seife nach einigen Tagen mit viel Wasser. Das mit verdünnter Schwefelsäure gesättigte Destillat liefert durch Verdampfen und Krystallisiren nahezu die gleiche Menge des angewendeten Salmiaks an schwefels. Salz, das nach Winckler keine Spur von Ammoniak, wohl aber etwas noch unverändertes Propyloxyd (?) zu enthalten scheine; durch Destillation des Harns mit Aetzkalk erhielt er eine alkalische Flüssigkeit, die sich gegen Jod wie Ammoniak verhielt. — In der Häringslacke soll (3) das Propylamin an Quellsatzsäure gebunden sein.

(1) N. Repert. Pharm. I, 116. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 175; N. Repert. Pharm. I, 220. — (3) N. Repert. Pharm. I, 171; Jahrb. pr. Pharm. XXV, 113.

Trimethylamin und Propylamin.

M. Reckenschufs (1) hat den Alaun des Trimethylamins dargestellt. Die (von ihm noch für Propylamin gehaltene) Base bereitete er aus Häringslake. Das schwefels. Salz derselben liefert, mit schwefels. Thonerde gemischt, bei längerem Stehen grofse, dem gewöhnlichen Alaun ganz ähnliche Krystalle, die penetrant nach Häringen riechen und süfslich zusammenziehend schmecken. Sie schmelzen bei 100° und blähen sich über 120° unter Verlust des Krystallwassers bedeutend auf. Sie enthielten 44,83 pC. Wasser und 32,38 Schwefelsäure. Die Formel C_6H_9N, $SO_3 + Al_2O_3$, $3\,SO_3 + 24\,HO$ verlangt 44,4 pC. HO und 32,8 SO_3 (2).

Dinitranilin.

Gottlieb (3) hat das aus Citracondinitranil (vgl. S. 473 f.) dargestellte Dinitranilin $C_{12}H_5(NO_4)_2N$ weiter untersucht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt bildet es kleine, unregelmäfsig blättrige, grüngelbe Krystalle; aus einer Lösung in einer Mischung von Aether und Weingeist erhält man es in gröfseren, deutlichen, tafelförmigen Krystallen, deren schmale Seitenflächen bläulich schimmern. Es ist geruchlos, in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem ziemlich leicht löslich. Es verhält sich völlig indifferent, so dafs der basische Character des Anilins durch Substituirung von 2 Aeq. Untersalpetersäure an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff ganz aufgehoben erscheint. Es schmilzt bei 185° und bildet dabei gelbe, sich zu einem hellgelben Sublimat verdichtende Dämpfe; die geschmolzene Substanz erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen dunkelgelben Masse. Bei raschem Erhitzen in einer Glasröhre treten Schwärzung und ein leichtes Verpuffen ein.

Wird das Dinitranilin mit einem grofsen Ueberschufs von Schwefelammonium etwa 2 Stunden lang gekocht, so wird es vollständig zersetzt; die Flüssigkeit färbt sich

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 256; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 343; J. pr. Chem. LVIII, 271; Pharm. Centr. 1852, 952. — (2) Für das schwefels. Trimethylamin wäre C_6H_9N, HO, SO_3 zu setzen. — (3) In der S. 473 angef. Abhandl.

gleich anfangs dunkelroth, die Krystalle des Dinitranilins verschwinden und an ihrer Stelle zeigen sich bald feine glänzende dunkelrothe Nadeln. Diese sind eine Base, *Azophenylamin*, $C_{12}H_7N_3O_4$, welche Gottlieb als H, H, $C_{12}H_5(NO_4)N$, N betrachtet, als Anilin, in welchem das Phenyl $C_{12}H_5$ durch die Gruppe $C_{12}H_5(NO_4)N$ ersetzt ist. Die Reinigung des Azophenylamins gelingt am besten so, dafs man damit das oxals. oder salzs. Salz darstellt und mehrmals umkrystallisirt, die Base aus der heifsen Lösung des Salzes mittelst Ammoniak ausfällt, und sie mehrmals aus heifsem Weingeist umkrystallisirt. So dargestellt bildet es feine, lange, zu Gruppen vereinigte Nadeln, die in der Flüssigkeit dunkelroth, trocken lichtroth erscheinen und deren breitere Flächen goldgelb schimmern. Aus concentrirteren Lösungen seiner Salze wird es durch Ammoniak als ziegelrothes mattes Pulver, aus verdünnteren in rothgelben glänzenden Schüppchen abgeschieden. Auch in Wasser und in Aether löst es sich ziemlich leicht; aus ersterem krystallisirt es in deutlicheren Nadeln, welche auf einigen Flächen das Licht mit blauer Farbe reflectiren. Alle seine concentrirteren Lösungen sind dunkelroth. Erhitzt schmilzt es und verflüchtigt es sich anscheinend unverändert zu einem feinen wolligen, krystallinischen Sublimat; bei raschem Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung und hinterläfst es eine kohlige Masse. Es ist eine schwache Base, und alle seine Salze werden schon durch Wasser theilweise in freie Säure und Base oder vielleicht eine basische Verbindung zerlegt, so dafs man zu ihrer Darstellung einen Ueberschufs von Säure anwenden mufs. Weingeist wirkt ähnlich, wie Wasser. — Wird rohes Azophenylamin, wie oben angegeben dargestellt, mit überschüssiger verdünnter Salzsäure gekocht, so löst es sich bis auf etwas anhängenden Schwefel und einen das Azophenylamin hartnäckig begleitenden schmutziggrünen krystallinischen Körper, welcher letztere theilweise in Lösung geht, und sich aus dem Filtrat früher als das salzs. Azophenylamin aus- Dinitranilin.

Dinitranilin. scheidet. Das salzs. Azophenylamin bildet, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifser verdünnter Salzsäure gereinigt, beim Abscheiden aus sehr concentrirten heifsen, viele freie Säure enthaltenden Lösungen feine gelbbraune Nadeln, beim Erkalten verdünnterer Lösungen deutlichere, dunkelgefärbte Krystalle, beim langsamen Verdunsten verdünnter saurer Lösungen 4 bis 5^{mm} lange schiefe Prismen, die im durchgelassenen Lichte hell-braungrün, im reflectirten Licht auf einzelnen Flächen blau, bei schwächerem zerstreutem Lichte dunkelbraun, und beim Durchsehen durch eine dickere Schichte intensiv roth erscheinen; die sauren Lösungen des Salzes sind braungrün. Das lufttrockene salzs. Azophenylamin ist $C_{12}H_7N_3O_4$, HCl + 2 HO; über Schwefelsäure wird es wasserfrei und lichtbraun; bei 100° entweicht auch Salzsäure. — Oxals. Azophenylamin läfst sich wegen seiner gröfseren Schwerlöslichkeit in Wasser leichter rein darstellen. Aus der heifsen, überschüssige Oxalsäure enthaltenden braungrünen Lösung scheidet es sich in feinen gelben Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in langen braungelben Prismen ab, welche $C_{12}H_7N_3O_4$, HO, C_2O_3 sind. — Aus einer Lösung des Azophenylamins in warmer verdünnter Salpetersäure läfst sich kein reines salpeters. Salz erhalten, sondern es scheiden sich nur mifsfarbige Flocken ab und die Base scheint allmälig zersetzt zu werden; mit Wasser befeuchtetes Azophenylamin wird hingegen beim Anrühren mit verdünnter Salpetersäure sogleich zu einem Brei glänzender, grün, gelb und bläulich schillernder Blättchen, die zwischen Fliefspapier ausgeprefst $C_{12}H_7N_3O_4$, HO, NO_5 sind. — Schwefels. Azophenylamin wird leicht erhalten durch Auflösen der Base in warmer verdünnter Schwefelsäure; es scheidet sich beim Erkalten der Lösung in grofsen fettglänzenden gelblichen Schuppen, beim langsamen Verdunsten derselben in grofsen gelben Drusen ab, und ist $C_{12}H_7N_3O_4$, HO, SO_3; ein Doppelsalz desselben mit schwefels. Thonerde war nicht darzustellen. — Bei Mischung von Platinchlorid mit angesäuertem salzs. Azo-

phenylamin färbt sich die Flüssigkeit bald dunkel und das Platinsalz wird allmälig reducirt. Wird eine wässerige, bis zum Sieden erhitzte Lösung von Magnesiumplatincyanür mit krystallisirtem salzs. Azophenylamin versetzt, so löst sich dieses unter Zurücklassung eines geringen dunkelgefärbten Rückstands, und aus dem erkaltenden Filtrat scheidet sich ein Gemenge eines Doppelsalzes von cyanwasserstoffs. Azophenylamin mit Platincyanür und freier Base aus; letztere tritt in Folge einer secundären Zersetzung der Platinverbindung auf, welche durch Wasser etwas zu freier Base und Platincyanwasserstoffsäure zersetzt wird, so dafs sie auch nicht wohl durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Die gleichzeitige Ausscheidung von freier Base kann durch Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure zu der Flüssigkeit verhindert werden; die mit dieser Vorsichtsmafsregel dargestellten, zwischen Fliefspapier ausgepreſsten Krystalle der Platinverbindung sind lichtbraungelbe, stark glänzende Prismen 2 ($C_{12}H_7N_3O_4$, C_2NH + Pt, C_2N) + 5 HO (bei 100° entweichen 3 Aeq., bei 120° alles Wasser). Dinitranilin.

Zur Prüfung der Ansicht, dafs das Azophenylamin die oben angegebene rationelle Zusammensetzung besitze, nach welcher in ihm noch 2 durch Säurereste ersetzbare Aeq. Wasserstoff enthalten sind, untersuchte Gottlieb das Verhalten desselben zu einigen zweibasischen Säuren, welche nach jener Ansicht damit Imide und Aminsäuren hervorbringen müssen. — Wird die Base in einem Ueberschufs von wässeriger Citraconsäure gelöst und die Flüssigkeit im Wasserbad abgedampft, so scheidet sich *Citraconazophenylimid* krystallinisch aus, welches in Wasser schwer löslich ist und dadurch von anhängender Citraconsäure befreit werden kann; verdünntes Ammoniak entzieht demselben dann eine geringe Menge einer andern, auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung in langen feinen Nadeln sich abscheidenden Säure, welche wohl als Citraconazophenylaminsäure zu bezeichnen ist. Aus der Lösung des Rück-

Dinitranilin. stands in heifsem Weingeist scheidet sich beim Erkalten das Citraconazophenylimid in feinen, lockeren, schwefelgelben Nadeln ab; es ist (bei 100° getrocknet) $C_{22}H_9N_3O_8$, saures citracons. Azophenylamin *minus* 4 Aeq. Wasser ($C_{12}H_7N_3O_4$, HO; HO; $C_{10}H_4O_6$ — 4 HO = $C_{22}H_9N_3O_8$); beim Erhitzen schmilzt es, und zersetzt es sich wenige Grade über dem Schmelzpunkt rasch unter Entwickelung saurer Dämpfe und Zurücklassung einer kohligen Masse; durch Alkalien wird es langsam zerlegt, durch kochendes Ammoniak wird es gelöst und aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich erst auf Zusatz von Säuren Krystalle ab, die jedoch wieder das Imid zu sein scheinen. — Eine Lösung von Azophenylamin in überschüssiger wässeriger Oxalsäure hinterläfst beim Abdampfen im Wasserbad einen braungrünen Rückstand, welcher bei längerem Erhitzen auf 100° fast vollständig zu Oxalazophenylimid wird. Wird dieser Rückstand in Wasser gelöst zur Beseitigung einer verunreinigenden braunen Substanz wiederholt mit Thierkohle gekocht, so scheiden sich dann aus der heifsen wässerigen Lösung kleine blafsgelbe körnige Krystalle aus, welche Gottlieb für *Oxalazophenylaminsäure* $C_{16}H_7N_3O_{10}$ hält, die bei 100° allmälig zu *Oxalazophenylimid* $C_{16}H_5N_3O_8$ (= $C_{12}H_7N_3O_4$, HO; HO; C_4O_6 — 4 HO) werde.

Alkohole und dahin Gehöriges. Holzgeist. R. Phillips (1) fand in rohem Holzgeist Schwefel; bei Verbrennung des Holzgeists in einer Lampe, so dafs die Flamme in einen innen mit geschmolzenem Natronhydrat überzogenen Silbertiegel schlug, wurde dieses schwefelsäurehaltig. Der Schwefelgehalt wurde nicht beseitigt durch Ausscheiden des im rohen Holzgeist noch enthaltenen flüchtigen Oels mittelst Wasser; als der so von Oel freiere Holzgeist mit Chlorcalcium versetzt und auf 100° erhitzt wurde, fand sich der Schwefelgehalt im Destillat. — Zur Darstellung

(1) Chem. Gaz. 1852, 252.

von reinem Methylalkohol schlägt Wöhler (1) vor, erst oxals. Methyloxyd darzustellen, welches krystallisirbar und leichter rein zu erhalten ist. Man vermischt den Holzgeist allmälig und unter Vermeidung von Erhitzung mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, und destillirt die braune Mischung über 2 Gewichtsth. saures oxals. Kali (vielleicht zweckmäfsig erst nach 24stündigem Stehen), wo zuerst eine brennbare Flüssigkeit (2), dann im Halse der Retorte erstarrendes oxals. Methyloxyd übergeht, welches letztere besonders aufgefangen und durch Pressen zwischen Fliefspapier und längeres Stehen über Schwefelsäure oder längeres Schmelzen gereinigt wird. Zur Darstellung von reinem Methylalkohol findet es Wöhler am zweckmäfsigsten, das oxals. Methyloxyd durch blofse Destillation mit Wasser zu zersetzen; bei Destillation desselben mit trockenem Kalkhydrat tritt keine, bei Destillation mit concentrirter Kalilauge nur partielle Zersetzung ein. Holzgeist.

Nach Berthelot (3) ist blofse Temperaturerhöhung, allmälig bis zur Rothglühhitze gesteigert, anscheinend ohne Einwirkung auf Alkohol, und die dann hervorgebrachte Zersetzung ist von ihrem ersten Auftreten an verwickelter Art und immer von der Bildung von ölerzeugendem Gas begleitet (4). Bei Anstellung des Versuchs in verschlossenen Gefäfsen schied sich bei der Zersetzung keine Kohle ab; Aether liefs sich unter den Zersetzungsproducten nicht auffinden. Als wasserfreier Alkohol in verschlossenem Gefäfse mit krystallisirtem Chlorcalcium erhitzt wurde, begann sich bei 300° Aether zu bilden, und bei 360° bildeten sich Aether und ölbildendes Gas, ohne dafs das Chlorcalcium dabei zersetzt wurde; Chlorstrontium wirkte ebenso, doch weniger kräftig; Wasser, die Chlorverbindungen von Einwirkung von Hitze und Chlormetallen auf Weingeist und Holzgeist.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 376; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 368. — (2) Das darin enthaltene oxals. Methyloxyd kann durch Verdunsten krystallisirt erhalten werden. — (3) Compt. rend. XXXIV, 799; Instit. 1852, 162; J. pharm. [3] XXII, 31; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 104; J. pr. Chem. LVI, 463; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 38. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 504.

Baryum und den Alkalimetallen, Jodkalium, Bromkalium, Fluorcalcium schienen selbst bei 360° ohne Einwirkung zu sein. — Wird reiner Holzgeist auf 360° erhitzt, so trübt er sich dann auf Zusatz von Wasser schwach. Wird reiner Holzgeist mit Chlorcalcium über 250° erhitzt, so bildet sich Methyläther; über 300° entstehen zugleich ölartige Flüssigkeiten, ohne Zweifel Kohlenwasserstoffe. — Chlorcalcium wirkt bei 360° weder auf den Aether, noch auf eine wässerige Lösung des Methyläthers ein. — Ueber die Einwirkung von Chlor- und Jodammonium auf Weingeist und Holzgeist vgl. S. 551.

Chloroform. A. Loir (1) giebt an, dafs sich durch Einwirkung von Wasser und Schwefelwasserstoff auf mehrere Aetherarten, die ein salzbildendes Element enthalten, und auf Substitutionsproducte derselben krystallisirbare Verbindungen bilden. Etwas genauere Angaben macht er über die auf diese Art aus Chloroform entstehende Verbindung. Mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigtes Chloroform giebt in einer Kältemischung nur unerhebliche Mengen einer Verbindung, in die es sich hingegen vollständig verwandelt, wenn man in unter Wasser befindliches Chloroform Schwefelwasserstoff einleitet. Diese Verbindung ist weifs, krystallinisch (vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche), unangenehm knoblauchartig riechend, verflüchtigt sich schon in kalter Luft und bildet in einer Flasche aufbewahrt an den oberen Theilen der Wandungen ein dendritenförmiges Sublimat; sie schmeckt erfrischend und dann brennend, ist schwerer als Wasser, reagirt neutral, schmilzt bei der Wärme der Hand und erstarrt wieder in Wasser von einigen Graden über 0°; sie ist leichter entzündlich als Chloroform. Sie zersetzt sich beim Trocknen leicht, und ist nur schwer bei wiederholter Darstellung gleich zusammengesetzt zu erhalten; nach Loir besteht sie aus gleichen Aequivalenten Chloroform und Schwefelwasserstoff und einer unbestimmten Menge Wasser.

(1) Compt. rend. XXXIV, 547; Instit. 1852, 107; J. pharm. [3] XXI, 415; J. pr. Chem. LVI, 240.

— Selenwasserstoff bildet mit Chloroform eine der vorhergehenden ganz entsprechende Verbindung.

Zur Hervorbringung localer Gefühllosigkeit hatten Aran und Mialhe (1) gechlortes Chloräthyl empfohlen, nach des Letzteren Angabe eine bei 110 bis 130° siedende Mischung von $C_4H_2Cl_4$ und C_4HCl_5. Wiggers (2) giebt folgende Anleitung zur Darstellung dieses Mittels, welches er als *Aether anaestheticus* bezeichnet. Zur Entwicklung von Chloräthyl vermischt man 10 Theile 90procentigen Weingeists mit 20 Theilen Schwefelsäure (möglichst nahe SO_3, HO) unter Vermeidung stärkerer Erhitzung, giefst die Mischung nach 5 bis 8 Tagen auf 12 Theile fein zerriebenes Chlornatrium, und destillirt, nach 24stündigem Stehen des Gemisches, mit gelindem Feuer, wo sich das Chloräthyl langsam und regelmäfsig entwickelt; zur Befreiung von etwas Weingeist läfst man das Chloräthylgas durch eine etwa 1 Fufs hohe Schichte 40 bis 50° warmen Wassers streichen. Zur Entwicklung von Chlorgas mischt man einerseits 18 Theile Chlornatrium mit 15 Theilen guten Braunsteins, beide fein zerrieben, andererseits 45 Theile englischer Schwefelsäure mit 21 Theilen Wasser, und giefst das letztere Gemisch nach völligem Erkalten auf das erstere, wo nach dem Durchschütteln eine regelmäfsige Chlorentwickelung andauernd stattfindet, die durch gelinde Erwärmung beliebig gesteigert werden kann. Das Chloräthylgas und das Chlorgas läfst man gleichzeitig in einen Ballon oder eine grofse und hohe Flasche strömen, deren Boden eine Wasserschichte von etwa 2 Zoll Höhe bedeckt; für die Einleitung der Einwirkung beider Gase auf einander ist der Einflufs directen Sonnenlichts nöthig, nicht für den Fortgang derselben, der dann auch im diffusen Licht und selbst im Dunklen vorschreitet; das Sonnenlicht ist abzuhalten, sobald man die Bildung der Krystalle von Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 bemerkt. Man regulirt die Entwicklung der Gase so, dafs das Chlor-

Substitutionsproducte des Chloräthyls.

(1) Jahresber. f. 1850, 455. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 217; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 535.

Substitutionsproducte des Chloräthyls.

äthyl stets im Ueberschufs vorhanden ist und durch Chlor nur schwach gefärbt erscheint. Das austretende Gas (überschüssiges Chloräthyl mit Chlor) leitet man durch eine Röhre, die neben den zwei Zuleitungsröhren in dem die Flasche schliefsenden Kork befestigt ist, in ein anderes Gefäfs, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist, um noch etwas von dem Product zu condensiren. Das im Wasser allmälig untersinkende Product wird nach beendigter Operation (die, wenn die Gewichtstheile Unzen bedeuten, 6 bis 8 Stunden in Anspruch nimmt) einige Male mit Wasser gewaschen, in einer hohen schmalen Flasche mit einer 2 bis 3 Zoll hohen Wasserschichte überdeckt, und nun mehrere Tage lang, unter Abhaltung des Sonnenlichts, so langsam Chlor eingeleitet, dafs dieses ganz absorbirt wird, bis sich krystallisirter Chlorkohlenstoff zu bilden beginnt. Dann wird das Product gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei das über 110° Uebergehende für sich als das gewünschte Präparat aufgefangen wird, bis nur etwa gebildeter Chlorkohlenstoff zurückbleibt. Das rectificirte Präparat riecht etwas nach beigemischtem Chlorkohlenstoff, sonst aromatisch-ätherisch, ist farblos, von brennendem Geschmack, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Oelen, unlöslich in Wasser, nicht entzündlich und völlig neutral. Was bei der Rectification unter 110° übergeht, ist ein Gemenge niederer Substitutionsproducte, das sich sogleich durch wiederholte Behandlung mit Chlor zu *Aether anaestheticus* machen oder bei einer späteren Operation mit verwenden läfst. — Der Einflufs des Sonnenlichts zur Einleitung der Einwirkung von Chloräthyl und Chlor kann ganz entbehrlich gemacht werden, wenn man das Chlor im Entstehungszustand dem Chloräthyl darbietet. In die in einem schmalen hohen Kolben, oder zwei mit einander communicirenden Kolben, befindliche Chlormischung leitet man das Chloräthylgas; das Product bleibt bei der Mischung zurück, wird später davon abdestillirt und wie oben angegeben weiter behandelt.

H. Becker (1) hat weitere Mittheilungen über die Darstellung und die Eigenschaften des Essigäthers, namentlich das spec. Gew. und die Löslichkeit des auf verschiedene Art dargestellten Präparats, gemacht. Für reinen Essigäther giebt er das spec. Gew. 0,903 bei 17° und den Siedepunkt (in einem silbernen Gefäfse; der reine Essigäther zeige leicht Erhitzung bis über den eigentlichen Siedepunkt) = 77°,5 bei 27''10''' Barometerstand; derselbe löse sich bei mittlerer Temperatur in etwa 12 Theilen Wasser und löse $^1/_{30}$ bis $^1/_{33}$ Wasser. Nach einer späteren Mittheilung Becker's (2) fand Göfsmann die Zusammensetzung dieses Präparats der Formel $C_8H_8O_4$ sehr genügend entsprechend, das spec. Gew. aber = 0,932 bei 20° und den Siedepunkt (in einem Glasgefäfse) = 83°. Essigs. Aethyloxyd.

Debus (3) hat Untersuchungen über einige Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats mitgetheilt. Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

Er hatte früher (4) die Einwirkung des Ammoniaks auf das Aethyl-Bioxysulfocarbonat $C_6H_5S_4O_2$ (von ihm als C_4H_5O, C_2S_4O betrachtet) untersucht; er stellte jetzt Versuche an über die Einwirkung des Ammoniaks auf die correspondirende Verbindung $C_6H_5S_2O_4 = C_4H_5O, C_2S_2O_3$, s. g. saures kohlens. Zweifach-Schwefeläthyl (5). Bei dem Uebergiefsen der letzteren mit concentrirtem Ammoniak tritt sogleich unter Abscheidung von Schwefel Zersetzung ein. Die nach Zusatz von hinreichend viel Ammoniak vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit giebt, im Wasserbad und dann über Schwefelsäure concentrirt, fast gleichzeitig Krystalle von 2 oder 3 verschiedenen Substanzen neben einem weifsen flockigen Körper, deren Menge für eine genauere Untersuchung nicht ausreichte (die eine Substanz zeigte die Form und das Verhalten des Urethans; eine andere in Prismen krystallisirte war in Wasser und in Weingeist

(1) Arch. Pharm. [2] LXXII, 15. 147. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 3. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 253; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 81; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 237; J. pharm. [3] XXII, 311. — (4) Jahresber. f. 1849, 421. — (5) Jahresber. f. 1850, 466.

Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

leicht löslich, reagirte neutral, wurde durch Platinchlorid, schwefels. Kupferoxyd und essigs. Bleioxyd nicht verändert, entwickelte mit Kalilösung erwärmt kein Ammoniak, schmolz beim Erhitzen und zersetzte sich dann in eine flüchtige Flüssigkeit und einen sublimirbaren weifsen festen Körper). — Mit Ammoniakgas in weingeistiger Lösung zusammengebracht gab die Verbindung $C_6H_5S_2O_4$ gleichfalls geringe Mengen ähnlicher krystallisirbarer Zersetzungsproducte. Debus hält es für wahrscheinlich, dafs bei diesen Zersetzungen, namentlich bei Gegenwart von Wasser, die Verbindung $C_6H_5S_2O_4$ gröfstentheils zu Alkohol, Kohlensäure und Schwefel wird. — Bei dem Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung der Verbindung $C_6H_5S_2O_4$ in der 4- bis 5fachen Menge Aether erwärmte und trübte sich die Flüssigkeit plötzlich, unter Verschwinden des Geruchs nach Ammoniak und Ausscheidung von Schwefel, und dieser Vorgang wiederholte sich mehrmals. Die nach vollständiger Zersetzung abfiltrirte Flüssigkeit schied bei dem Austreiben des Aethers, des Ammoniaks und des Schwefelammoniums durch Erwärmen auf 100° ein gelbes Oel und kleine weifse Krystalle aus; ersteres war in Aether leicht löslich, letztere sehr schwer löslich. Die Krystalle erwiesen sich, durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt, als das von Liebig und Wöhler (1) entdeckte *allophans. Aethyloxyd* $C_8H_8N_2O_6 = C_4H_5O, C_4H_3N_2O_5$; in der Mutterlauge war noch ein neutraler, in Nadeln krystallisirbarer und ein amorpher Körper enthalten. Das gelbe, leicht in Aether lösliche Oel roch unangenehm, war schwerer als Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, neutral reagirend, schied bei längerem Aufbewahren krystallisirten Schwefel ab, und gab bei der Destillation ein flüchtiges stinkendes Oel, während Schwefel abgeschieden wurde und eine schwarze kohlige Masse zurückblieb; Debus betrachtet es als eine Schwefelungsstufe des Aethyls.

(1) Ann. Ch. Pharm. LIX, 291.

Für die Zersetzung der Verbindung $C_6H_5S_2O_4$ in ätherischer Lösung durch Ammoniak giebt er die Gleichung: $2\,C_6H_5S_2O_4 + 2\,NH_3 = C_8H_8N_2O_6 + C_4H_5S + 2\,S + HS + 2\,HO$. Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

Debus untersuchte ferner das von ihm schon früher (1) beschriebene *Xanthogenamid* $C_6H_7NS_2O_2$ genauer. Zur Darstellung gröfserer Mengen desselben wendete er folgendes Verfahren an. Eine weingeistige Kalilösung wird mit Schwefelkohlenstoff versetzt, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, diese dann mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnt und Chlorgas hinein geleitet; das entstehende Chlorkalium bleibt gelöst und Aethyl-Bioxysulfocarbonat scheidet sich als gelbes Oel aus ($KO, C_4H_5O, 2\,CS_2 + Cl = KCl + C_6H_5S_4O_2$). Damit das Chlor nicht allzulange, unter Wiederzersetzung der letzteren Verbindung, einwirke, fügt man etwas Jodkalium zu und unterbricht das Einleiten des Chlors, wenn sich die Flüssigkeit durch frei werdendes Jod bräunt. Das so erhaltene Aethyl-Bioxysulfocarbonat wird mit Wasser gewaschen, in einer Mischung von 1 Th. Aether und 2 Th. Weingeist gelöst, und nach dem früher beschriebenen Verfahren in Xanthogenamid verwandelt. — Bei Zusatz von neutralem Kupferchlorid zu einer weingeistigen Lösung von Xanthogenamid wird die Flüssigkeit blutroth, dann farblos und sauer; nach vollständiger Zersetzung giebt die von ausgeschiedenem (amorphem) Schwefel getrennte Flüssigkeit bei freiwilliger Verdunstung erst Krystalle von Xanthogenamid-Kupferchlorür $C_6H_7NS_2O_2, Cu_2Cl$, dann lange weifse prismatische Nadeln einer Verbindung $C_6H_5NSO_2$ (vgl. S. 568), und in der Mutterlauge bleibt nur Salzsäure und überschüssig angewendetes Kupferchlorid ($3\,C_6H_7NS_2O_2 + 4\,CuCl = 2\,[C_6H_7NS_2O_2, Cu_2Cl] + 2\,HCl + C_6H_5NSO_2 + S$). Die Verbindung $C_6H_7NS_2O_2, Cu_2Cl$ entsteht auch, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Xanthogenamid überschüssiges schwefels. Kupferoxyd

(1) Jahresber. f. 1849, 422.

Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

und dann Salzsäure zusetzt, wo alsbald ein weifser krystallinischer Niederschlag entsteht, der aus heifsem Weingeist umkrystallisirt wird; jene Verbindung krystallisirt in glänzenden kleinen weifsen rhomboëdrischen (einem Würfel ähnlichen) Krystallen, ist in Wasser und in kaltem Weingeist fast unlöslich, in heifsem Weingeist unter brauner Färbung ziemlich leicht löslich (beim Kochen der Lösung tritt partielle Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefelkupfer ein), in salzsäurehaltiger Flüssigkeit reichlich löslich, und giebt beim Erhitzen nach dem Schmelzen Mercaptan, Schwefelkupfer u. a. — Wird 1 Aeq. dieser Verbindung in Weingeist gelöst und etwas mehr als 1 Aeq. Xanthogenamid zugesetzt, so bilden sich beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit Krystalle von $2\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl$. Diese Verbindung bildet sich auch bei allmäligem Zusatz einer weingeistigen Lösung von Kupferchlorid zu einer weingeistigen Lösung von Xanthogenamid, bis ein weiter zugesetzter Tropfen der ersteren eine schwach röthliche, langsam verschwindende Färbung hervorbringt, und krystallisirt aus der vom ausgeschiedenen Schwefel getrennten Flüssigkeit beim langsamen Verdunsten derselben ($5\ C_6H_7NS_2O_2 + 4\ CuCl = 2\ [2\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl] + 2\ HCl + S + C_6H_3NSO_2$). Sie kann auch erhalten werden, wenn man 4 Aeq. schwefels. Kupferoxyd und ungefähr 5 Aeq. Xanthogenamid in Wasser löst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wo ein krystallinischer Niederschlag entsteht, aus dessen Lösung in Weingeist bei langsamem Verdunsten zuerst $2\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl$, dann $3\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl$ und zuletzt $4\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl$ krystallisirt. Die Verbindung $2\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl$ krystallisirt in weifsen glänzenden schiefen rhombischen Tafeln (beim Verdunsten sehr concentrirter weingeistiger Lösungen in grofsen sechsseitigen Säulen), die bei dem Aufbewahren emailartig werden, in Wasser unlöslich, in heifsem Weingeist leicht löslich sind (beim Kochen der Lösung scheidet sich Schwefelkupfer aus); sie schmilzt beim Erhitzen zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden

gelben Flüssigkeit, und wird in stärkerer Hitze unter Entwickelung von Mercaptan zersetzt. — Die Verbindung $3\,C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl krystallisirt aus einer Lösung von einer der vorhergehenden Verbindungen und einer angemessenen Menge Xanthogenamid in grofsen zusammengewachsenen Krystallen, die sich von einer schiefen rhombischen Pyramide ableiten und sich ähnlich wie die vorhergehende Verbindung verhalten. Gleiches gilt von der Verbindung $4\,C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl. — Diese verschiedenen Verbindungen sind um so leichter schmelzbar und um so löslicher in Weingeist, je mehr Xanthogenamid sie enthalten; in den Auflösungen in sehr viel Weingeist werden sie theilweise zersetzt, unter Bildung einer Verbindung mit mehr und einer Verbindung mit weniger Xanthogenamid. Alle werden bei längerem Aufbewahren, auch bei Abschlufs von Luft und Licht, matt und dann von ausgeschiedenem Schwefelkupfer geschwärzt. — Aehnliche Verbindungen existiren zwischen Xanthogenamid und Kupferjodür; aus einer Mischung der Lösung von $3\,C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl in heifsem Weingeist und warmer Jodkaliumlösung krystallisirte $2\,C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2J in breiten weifsen Nadeln, später $3\,C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2J in grofsen blätterigen Krystallen, und endlich Xanthogenamid und Chlorkalium. Die erstere Kupferjodürverbindung wird beim Kochen der Lösung in Weingeist in ihre Bestandtheile zersetzt, die nach dem Erkalten sich wieder vereinigen; in luftdicht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt wird sie grün unter Mercaptanentwickelung; im Uebrigen verhält sie sich ähnlich wie die Kupferchlorürverbindungen. — Schwefelcyankalium fällt aus einer weingeistigen Lösung von $C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl Halb-Schwefelcyankupfer, aus der Lösung von $2\,C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl einen krystallinischen Niederschlag $C_6H_7NS_2O_2$, $10\,Cu_2C_2NS_2$, welcher bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit mehr Xanthogenamid aufnimmt. Schwefelcyankalium giebt in verdünnten kalten weingeistigen Lösungen von $3\,C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl

Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

keinen Niederschlag, aber aus concentrirten warmen Lösungen fällt es kleine weifse Tafeln einer Verbindung $2\ C_6H_7NS_2O_2$, $3\ Cu_2C_2NS_2$, welche bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit unter gelblicher Färbung zu $C_6H_7NS_2O_2$, $Cu_2C_2NS_2$ werden. Diese Verbindungen sind schmelzbar und zersetzen sich bei dem Aufbewahren unter grüner Färbung.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser vertheiltes Xanthogenamid schmilzt dasselbe zuerst zu farbloser Flüssigkeit, die dann gelb wird und in welcher sich eine Menge kleiner Krystalle aussondern; ein farbloses Gas wird dabei entwickelt. Nach beendeter Zersetzung wurde das mit Wasser gewaschene Product mit Weingeist digerirt, wo sich die Krystalle lösten und ein gelbes Oel zurückblieb, welches erst nach mehreren Monaten erstarrte und sich als fast reiner Schwefel erwies. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirte in der Form des Harnstoffs eine Verbindung $C_6H_5NSO_2$, deren Bildung bei einer anderen Reaction schon oben (S. 565) erwähnt wurde, und welche Debus als C_4H_5O, C_2NSO betrachtet und als *oxysulfocyans. Aethyloxyd* bezeichnet; die Zersetzung des Xanthogenamids durch salpetrige Säure erklärt er durch das Schema $C_6H_7NS_2O_2 + NO_3 = C_6H_5NSO_2 + 2\,HO + S + NO$. Das oxysulfocyans. Aethyloxyd krystallisirt in weifsen dünnen Prismen oder dendritenförmig gruppirten Nadeln, verflüchtigt sich beim Kochen der wässerigen oder weingeistigen Lösung mit den Dämpfen des Lösungsmittels gröfstentheils unzersetzt, schmilzt unter 100° zu einer strahlig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, wird bei stärkerem Erhitzen theilweise unzersetzt verflüchtigt, theilweise zersetzt, reagirt neutral. Beim Kochen mit Barytwasser wird es zersetzt, nach Debus entsprechend der Gleichung $C_6H_5NSO_2 + 2\ BaO + 4\ HO = NH_3 + S + C_4H_6O_2 + 2\ (BaO, CO_2)$.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Ausgedehnte Untersuchungen über Verbindungen organischer Radicale mit Metallen hat Frankland (1) angestellt. Er erinnert an seine früheren Untersuchungen über Zinkäthyl und Zinkmethyl (2), und an die seither gemachte Entdeckung mehrerer Verbindungen von Metallen mit Radicalen, deren Existenz er bereits früher voraussah und welche er *übersichtlich* zusammenstellte (3). — Für die Bildung der von ihm jetzt beschriebenen Verbindungen benutzte Frankland die chemischen Wirkungen der Wärme oder des Lichts; erstere, indem er die Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzte (4); letztere, indem er die in Glasröhren eingeschmolzenen Substanzen den durch einen 18zölligen parabolischen Hohlspiegel concentrirten Sonnenstrahlen aussetzte (sollten die Wärmestrahlen abgehalten werden, so wurden die Röhren mit einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd umgeben).

Werden Jodäthyl und Zinn in zugeschmolzenen Röhren der Einwirkung der Wärme oder der des Sonnenlichts ausgesetzt, so löst sich das Zinn allmälig und die Flüssigkeit wird zuletzt zu einer Masse beinahe farbloser Krystalle. Die Reaction wird am besten durch Licht eingeleitet, und überschüssiges Zinn (fein zerschnittene Zinnfolie) angewendet; es ist *nöthig, das Sonnenlicht durch einen Hohlspiegel* verstärkt einwirken zu lassen (durch gewöhnliches Sonnenlicht wird die Bildung von Krystallen nicht bewirkt), und allzustarke Temperaturerhöhung ist durch Eintauchen der Röhre in Wasser oder eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd zu vermeiden; zweckmäfsig ist es, dies Erscheinen des krystallinischen Körpers möglichst lange zu verhindern, indem man die Temperatur der Röhre steigen und um 20

(1) Phil. Trans. f. 1852; Phil. Mag. [4] V, 159. 239; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 329; J. pr. Chem. LVIII, 421; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. VI, 57; Pharm. Centr. 1853, 225; Anzeige der Resultate Phil. Mag. [4] V, 60; Chem. Gaz. 1853, 38; Instit. 1853, 142. — (2) Jahresber. f. 1849, 418. — (3) Daselbst, 419. — (4) Ueber sein Verfahren vgl. Jahresber. f. 1849, 412.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

bis 30° höher werden läfst, als die der umgebenden Luft. Soll die Einwirkung durch Erwärmung bewerkstelligt werden, so darf man nur Röhren von geringer Weite (höchstens ½ Zoll im Durchmesser) nehmen und sie, um Explosionen zu verhüten, nur zum vierten Theile füllen; die Einwirkung geht bei etwa 180° vor sich. Das Resultat der Einwirkung ist in beiden Fällen dasselbe; Jodäthyl und Zinn vereinigen sich zu einer Verbindung SnC_4H_5J; ein kleiner Theil des Jodäthyls wird durch das Zinn zerlegt, unter Bildung von Zinnjodür und Aethyl, welches letztere im Moment des Freiwerdens zu Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas zerfällt ($2\,C_4H_5J + 2\,Sn = C_4H_6 + C_4H_4 + 2\,SnJ$); die Menge des Aethylwasserstoffs erscheint im freiwerdenden Gas dadurch vermehrt, dafs das ölbildende Gas in Jodäthyl löslicher ist, und dafs die Gegenwart von Feuchtigkeit zur Bildung von Zinnoxyjodid und Aethylwasserstoff Anlafs geben mufs ($C_4H_5J + HO + 2\,Sn = C_4H_6 + SnO, SnJ$). — Nach vollendeter Einwirkung des Sonnenlichts wurden die Röhren unter schwefelkaliumhaltigem (damit sich dem Gas nicht durch Diffusion Sauerstoff beimische) Wasser geöffnet, wo Gas entwich; nach 12stündigem Stehen über der Sperrflüssigkeit zeigte sich dieses zusammengesetzt nach Volumen aus *81,6 pC. Aethylwasserstoff* C_4H_6, *16,8 pC. ölbildendem Gas* C_4H_4 und 1,6 pC. Stickstoff (durch Diffusion hinzugekommen). Das in den Röhren enthaltene krystallinische Product wurde herausgenommen, zum Zweck des Austreibens des unverbunden gebliebenen Jodäthyls während weniger Minuten schwach erwärmt und in heifsem Alkohol gelöst, wobei nur ein geringer Rückstand von Zinnjodür blieb; aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Verdunsten im leeren Raume über Schwefelsäure lange nadelförmige Krystalle aus, SnC_4H_5J, deren mit Jod verbundenen Bestandtheil Frankland als *Stannäthyl* (1) bezeichnet. Das *Jod-*

(1) Ueber Stannäthyl vgl. auch S. 576 und 584.

Stannäthyl bildet lange, nadelförmige, durchsichtige, hellstrohgelbe rectanguläre Prismen, welche sich leicht in Aether und in siedendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Wasser lösen (beim Sieden der wässerigen Lösung wird Jodwasserstoff gebildet und Stannäthyl-Oxyd niedergeschlagen); es schmilzt bei 42° und siedet bei 240° unter theilweiser Zersetzung; es ist bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig flüchtig, stöfst jedoch einen eigenthümlichen stechenden, an den des flüchtigen Senföls erinnernden, die Augen und die Nase empfindlich reizenden Dampf aus; durch Alkalien wird es zu Stannäthyl-Oxyd und einem Jod-Alkalimetall zersetzt. Das *Stannäthyl-Oxyd* SnC_4H_5O ist ein weifses, dem Zinnoxyd ähnliches aber specifisch leichteres amorphes Pulver, welches eigenthümlich, schwach ätherartig riecht und bitter schmeckt; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in verdünnten Säuren und in fixen Alkalien (nicht in Ammoniak); mit Säuren bildet es Salze, die meistens nur schwierig krystallisirbar sind und sich gegen Reagentien den Zinnoxyd-Salzen sehr ähnlich verhalten (die mit starken Säuren gebildeten Salze reagiren sauer; das salpeters. Salz brennt bei etwa 120° ab und wird bei höherer Temperatur zu reinem Zinnoxyd). Aus einer sauren Lösung eines Salzes von Stannäthyl-Oxyd fällt Schwefelwasserstoff ein weifses amorphes Pulver, welches stechend und ekelhaft, faulem Meerrettig ähnlich riecht, in verdünnten Säuren und Ammoniak unlöslich, in concentrirter Salzsäure und in Lösungen der fixen Alkalien und Schwefel-Alkalimetalle aber löslich ist (aus den Lösungen in den beiden letzteren Lösungsmitteln wird es durch Säuren unverändert wieder gefällt), beim Erhitzen aufschäumt und sich unter Ausstofsen unerträglich riechender Dämpfe zersetzt, und beim Erhitzen mit Salpetersäure unter Bildung von Zinnoxyd zersetzt wird; ohne Zweifel ist es *Schwefel-Stannäthyl* SnC_4H_5S. *Chlor-Stannäthyl* krystallisirt aus der Lösung des Stannäthyl-Oxyds in verdünnter Salzsäure nach dem Ab-

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

dampfen bei gelinder Wärme oder im leeren Raume in langen farblosen Nadeln; es ist mit der Jodverbindung isomorph und ihr in allen Beziehungen sehr ähnlich, doch flüchtiger und defshalb stärker riechend. Wird ein Zinkstreifen in die Lösung eines Stannäthyl-Salzes (am besten in die des Chlor-Stannäthyls) eingetaucht, so bilden sich an ihm bald Tropfen von *Stannäthyl* SnC_4H_5; dieses ist eine dicke schwere ölige, gelbe oder bräunlich-gelbe, aufserordentlich stechend riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, kommt bei etwa 150° ins Sieden und zersetzt sich dabei unter Abscheidung von metallischem Zinn und Ueberdestilliren einer farblosen, eigenthümlich riechenden, viel Zinn enthaltenden Flüssigkeit, die keine Neigung zeigt, sich mit Jod oder Brom zu verbinden; das Stannäthyl oxydirt sich an der Luft rasch zu Stannäthyl-Oxyd, bildet mit Jod, Chlor und Brom oder den Wasserstoffverbindungen derselben sogleich Jod-, Chlor- oder Brom-Stannäthyl (letzteres, SnC_4H_5Br bildet Krystalle, die dann der Chlor- und der Jodverbindung ganz ähnlich sind).

In entsprechender Weise bilden sich *Stannmethyl* und *Stannamyl*, wenn Jodmethyl oder Jodamyl in Berührung mit Zinn der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird; ihre Salze sind mit denen des Stannäthyls isomorph, die Untersuchung derselben durch Frankland ist indefs noch nicht vollendet.

Werden Jodmethyl und Zink in einer zugeschmolzenen Röhre anhaltend auf etwa 150° erhitzt, so löst sich das Zink und es bilden sich ein gasförmiger Körper, eine Masse weifser Krystalle und eine farblose Flüssigkeit; es bilden sich nämlich einerseits Jodzink und Methyl ($C_2H_3J + Zn = ZnJ + C_2H_3$), andererseits Jodzink und *Zinkmethyl* ($C_2H_3J + 2\,Zn = ZnJ + ZnC_2H_3$). Das beim Oeffnen der Röhre entweichende Methylgas war durch Beimischung der Dämpfe von Zinkmethyl unerträglich riechend, und brannte in Berührung mit Sauerstoff mit grünlich-blauer Flamme und

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Entwickelung dichter weifser Dämpfe. Das bei dem Oeffnen der Röhre unter schwefelkaliumhaltigem Wasser entwichene und längere Zeit mit der Sperrflüssigkeit in Berührung gelassene Gas erwies sich als bestehend aus nahezu gleichen Volumen Methyl C_2H_3 und Methylwasserstoff C_2H_4, welcher letztere durch Zersetzung des Dampfs vom Zinkmethyl durch Wasser entstanden war ($ZnC_2H_3 + HO = C_2H_4 + ZnO$); als nach der Entwickelung dieses Gasgemenges kaltes Wasser zu dem rückständigen Inhalt der Röhre gesetzt wurde, trat zuerst heftige Einwirkung ein und eine mehrere Fufs hohe Flammensäule erhob sich von der Mündung der Röhre, und das bei der späteren ruhigeren Einwirkung sich entwickelnde Gas erwies sich als reiner Methylwasserstoff, entstanden durch die Einwirkung des Wassers auf das Zinkmethyl, mit welchem der krystallinische Rückstand von Jodzink gesättigt war. — Zur Reindarstellung des Zinkmethyls ZnC_2H_3 wurde der Inhalt einer anderen Zersetzungsröhre, nach dem Herauslassen des in ihr enthaltenen Gases, bei gelinder Wärme in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgas der Destillation unterworfen, und der Apparat in besonderer Art so eingerichtet, dafs das flüssige Destillat in Glaskugeln, die in Haarröhrchen endigten, eingefüllt werden konnte, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen. Das so erhaltene Zinkmethyl ist eine farblose, sehr leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die das Licht sehr stark bricht und eigenthümlich durchdringend und unerträglich riecht; es vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. a. und bildet Verbindungen, die nicht sehr beständig sind; in Berührung mit atmosphärischer Luft entzündet es sich sogleich, brennt mit grünlich-blauer Flamme und bildet weifse Wolken von Zinkoxyd; mit Sauerstoffgas in Berührung brennt es mit Explosion; in kleiner Menge entzündlichen Gasen beigemischt theilt es diesen die Eigenschaft mit, sich in Sauerstoffgas von selbst zu entzünden; mit Wasser zersetzt es sich mit explosionsartiger Heftigkeit und Ent-

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

wickelung von Hitze und Licht, bei Verhütung stärkerer Temperaturerhöhung bilden sich nur Zinkoxyd und Methylwasserstoff.

Das *Zinkäthyl* bildet sich unter denselben Umständen, wie das Zinkmethyl, bei Anwendung von Jodäthyl an der Stelle von Jodmethyl. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, weniger flüchtig als Zinkmethyl, weniger leicht rein darzustellen, da es eine kleine Quantität Aethylgas gelöst zurückhält, und mit schwächeren Affinitäten begabt (an der Luft entzündet es sich nur beim Einwirken derselben auf gröfsere Mengen). Bei langsamer Absorption des Sauerstoffs bildet es ein weifses amorphes Oxyd; es verbindet sich auch direct mit Chlor, Brom und Jod; durch Wasser wird es sogleich zu Zinkoxyd und Aethylwasserstoff zersetzt.

Zinkamyl bildet sich aus Jodamyl und Zink bei 180°; es ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, die an der Luft raucht ohne sich von selbst zu entzünden, und durch Wasser zu Zinkoxyd und Amylwasserstoff zersetzt wird.

Wird Jodmethyl mit metallischem Quecksilber der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so färbt es sich durch ausgeschiedenes Jod roth; nach einigen Stunden verschwindet diese Färbung und etwas gelbes Jodquecksilber scheidet sich ab. Nach mehrtägiger Einwirkung zeigt sich das Volum des Quecksilbers vermindert und weifse Krystalle beginnen sich abzuscheiden, und nach etwa einer Woche wird die Flüssigkeit zu einer farblosen krystallinischen Masse, aus welcher mittelst Aether *Jod-Quecksilbermethyl* ausgezogen werden kann; während der Bildung der krystallinischen Verbindung wird nur sehr wenig Gas entwickelt. Die ätherische Lösung gesteht beim freiwilligen Verdunsten zu einer Masse kleiner farbloser krystallinischer Blättchen von Jod-Quecksilbermethyl $Hg_2C_2H_3J$, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich löslich, in Aether und in Jodmethyl leicht löslich ist; es ist bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig flüchtig und stöfst einen schwachen

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

aber eigenthümlich unangenehmen Geruch aus, welcher eingeathmet lange einen ekelerregenden Geschmack hinterläfst; bei 100° einem Luftstrom ausgesetzt verschwindet es schnell; bei 143° schmilzt es und sublimirt es ohne Zersetzung zu glänzenden dünnen krystallinischen Blättchen. Durch fixe Alkalien und Ammoniak wird es zu Quecksilbermethyl-Oxyd, welches sich im Ueberschufs jener Reagentien löst; aus den Lösungen fällt Schwefelammonium Schwefel-Quecksilbermethyl als schwach gelblichen, unerträglich riechenden flockigen Niederschlag. — Eine entsprechende, Amyl enthaltende Verbindung wird, obwohl schwierig, unter ähnlichen Umständen erhalten; eine entsprechende Aethylverbindung liefs sich nicht darstellen (1).

Frankland theilt weiter mit, dafs nach einigen vorläufigen Versuchen mit andern Metallen die meisten von ihnen fähig sind, mit Methyl, Aethyl und Amyl Verbindungen zu geben, und er nennt als solche, die unter dem Einflufs des Lichts vorzugsweise leicht solche Verbindungen eingehen, Arsen, Antimon, Chrom, Eisen, Mangan und Cadmium. — Er erörtert ferner ausführlich, welche rationelle Constitution man solchen Verbindungen aus Metallen und Alkoholradicalen beizulegen habe, und spricht sich für die Ansicht aus, sie seien unorganischen Verbindungen (Oxyden, Schwefel- oder Jodmetallen) vergleichbar, in welchen der electronegative Bestandtheil ganz oder theilweise durch ein Radical ersetzt sei. Er vergleicht z. B.:

$As\left\{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right.$ mit $As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right.$ Kakodyl $\qquad Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.$ mit $Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.$ Stibäthyl

$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.$ mit $As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\O\end{matrix}\right.$ Kakodyloxyd $\qquad Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$ mit $\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\O\\O\end{matrix}\right.$ Stibäthyl-Oxyd

$Sn\,O$ mit $Sn\,C_4H_5$ Stannäthyl

$Sn\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$ mit $Sn\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O\end{matrix}\right.$ Stannäthyl-Oxyd

Er schlägt eine auf diese Betrachtungsweise gegründete Nomenclatur dieser Verbindungen vor.

(1) Ueber die Einwirkung von Sonnenlicht auf Jodäthyl bei Gegenwart von Quecksilber vgl. Jahresber. f. 1850, 460.

Stannäthyl. Ohne mit Frankland's Resultaten über das Stannäthyl bekannt zu sein, aber den früheren Angaben desselben über die Einwirkung der Metalle auf die Verbindungen von Jod und Alkoholradicalen folgend, haben auch Cahours und Riche (1) verschiedene Verbindungen des *Stannäthyls* (2) untersucht. Wird Jodäthyl mit Zinnfeile in Glasröhren eingeschmolzen anhaltend auf *160 bis 180°* erhitzt, so nimmt das Volum der Flüssigkeit allmälig ab und nach *20 bis* 24 Stunden gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die ein Gemenge von unverändertem Zinn, gelbem und rothem Jodzinn und einem Körper ist, welcher mittelst starken Weingeists ausgezogen werden kann und beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung sich in langen, glänzenden, stark riechenden Nadeln ausscheidet; die Nadeln sind oberflächlich, namentlich nach Einwirkung von Sonnenlicht, gelblich, durch Auspressen zwischen Fliefspapier erhält man sie farblos und fast ganz geruchlos. Sie sind *Jod-Stannäthyl* SnC_4H_5J; dieses schmilzt bei 38° zu einem farblosen Oel und sublimirt stärker erhitzt, unter Bildung farbloser Dämpfe, gröfstentheils unzersetzt zu langen farblosen Nadeln; es löst sich nur wenig in Wasser und schmilzt bei dem Erwärmen mit diesem zu einem schweren farblosen, sich allmälig lösenden Oel; in Weingeist löst es sich reichlicher, und noch leichter in Aether. Seine Lösung verhält sich zu Metallsalzen wie die Lösung eines Jodmetalls. Durch genaue Zersetzung desselben mittelst salpeters. Silberoxyds und Eindampfen der vom Jodsilber getrennten Flüssigkeit erhält man weifses krystallinisches *salpeters. Stannäthyl-Oxyd* SnC_4H_5O, NO_5; durch Anwendung von schwefels. Silberoxyd in derselben Weise *schwefels. Stannäthyl-Oxyd* SnC_4H_5O, SO_3 in kleinen perlmutterartigen Schuppen. Aus den Lösungen dieser Salze fällt

(1) Compt. rend. XXXV, 91; Instit. 1852, 229; Arch. ph. nat. XX, 314; J. pr. Chem. LVII, 149; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 333; Pharm. Centr. 1852, 606. — (2) Vgl. S. 570 und 584.

Ammoniak *Stannäthyl-Oxyd* SnC_4H_5O als weifsen schweren amorphen Niederschlag, der mit Salpetersäure oder Schwefelsäure die vorhergehenden Salze, auch mit Essigsäure eine lösliche krystallisirbare Verbindung bildet; in Salzsäure löst sich derselbe unter Bildung von *Chlor-Stannäthyl* SnC_4H_5Cl, welches aus der concentrirten Lösung in schönen weifsen Nadeln krystallisirt. — Cahours betrachtet das Stannäthyl als den Aetherarten vergleichbar, die ein salzbildendes Element in sich enthalten; als Jodäthyl, in welchem das Jod durch Zinn vertreten sei. Der electropositivere Character des Zinns sei die Ursache, dafs das Stannäthyl selbst sich mit electronegativeren Substanzen vereinigen könne (vgl. S. 589). Stannäthyl.

Aus Jodmethyl erhielt Cahours in gleicher Weise, doch weniger leicht, *Jod-Stannmethyl* SnC_2H_3J; Jodamyl zeigte selbst bei 10- bis 12tägiger Einwirkung auf Zinn keine merkbare Veränderung.

Unabhängig von Frankland und von Cahours und Riche hat auch Löwig (1) das Stannäthyl und aufserdem noch mehrere aus Zinn und Aethyl bestehende Radicale dargestellt, die er allgemein als *Zinnäthyle* bezeichnet. Es bilden sich diese bei der Einwirkung des Jodäthyls auf eine Legirung von Zinn mit Kalium oder Natrium, und die Natur der entstehenden Radicale wechselt je nach dem Mengenverhältnifs zwischen Jodäthyl und der Legirung, nach dem Zusammensetzungsverhältnifs der Legirung selbst, und nach der Menge Quarzsand, die der Legirung zur Mäfsigung der Einwirkung zugesetzt wird. Zinnäthyle.

Die Anwendung von Zinnnatrium ist der von Zinnkalium vorzuziehen, weil ersteres leichter darstellbar (2)

(1) Mittheil. d. naturforsch. Gesellsch. in Zürich, October 1852; J. pr. Chem. LVII, 385; Pharm. Centr. 1852, 849. 865. 889; Chem. Gaz. 1853, 101. 126. 149. 170; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 308; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 343; J. pharm. [3] XXIII, 234; Arch. ph. nat. XXI, 319. — (2) Zur Darstellung von Zinnnatrium wird das mit Steinöl noch befeuchtete Natrium dem in einem irdenen Tiegel geschmol-

Zinnäthyle. und zu pulvern ist und sich beim Reiben nicht entzündet. In Glaskölbchen von 3 bis 4 Unzen Inhalt bringt man rasch ein Gemenge von etwa 1 Loth der gepulverten Legirung und 1 bis 1½ Loth Quarzsand, dann unter Umschütteln so viel Jodäthyl, dafs ein dicker Brei entsteht; es wird schnell eine Destillationsröhre aufgesetzt, und durch die bei der Einwirkung frei werdende Wärme destillirt das überschüssige Jodäthyl ab, worauf der Kolben noch warm luftdicht verschlossen wird; nach dem Erkalten wiederholt man in derselben Weise die Behandlung mit Jodäthyl, bis eine Probe des Inhalts mit Wasser nicht mehr Wasserstoff entwickelt. Die so zuletzt erhaltene staubig-trockene, gelbliche, unerträglich riechende Masse aus mehreren Kolben wird in eine mit Aether (4½ bis 5 Pfund auf den Inhalt von 16 Kolben) gefüllte Flasche gebracht und damit 1 bis 2 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen; die dunkel-gelbbraune ätherische Lösung wird in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche gegossen und darin ½ bis 1 Stunde gelassen, wo sich, besonders wenn noch etwas Luft in der Flasche enthalten war, ein brauner, an der Luft zu einer weifsen geruchlosen Masse eintrocknender Körper ausscheidet. — Die ätherische Lösung enthält nun 5 bis 6 organische Radicale und eine Anzahl Jodverbindungen (letztere in gröfserer Menge, wenn das Zinnnatrium vollständig zersetzt wurde). Die Radicale lösen sich in Weingeist nicht oder nur schwierig, die Jodverbin-

zenen Zinn bei möglichster Abhaltung der Luft in kleinen Portionen zugesetzt; beim Umrühren mit einem eisernen Stabe findet die Vereinigung sogleich und ohne Feuererscheinung statt; nach dem Eintragen der ganzen Menge des Natriums (die Operation ist möglichst schnell zu beenden) schliefst man Tiegel und Ofen und läfst langsam erkalten. Eine Legirung aus 1 Th. Natrium auf 3 bis 4 Th. Zinn dehnt sich beim Erstarren aus und zersprengt den Tiegel, eine Legirung aus 1 Natrium auf 6 Zinn nicht. Letztere Legirung, deren Anwendung in dem oben Angegebenen vorausgesetzt ist, ist krystallinisch und silberweifs, und läfst sich in dicken Stücken mit Quarzsand bedeckt in einem verschlossenen Glase lange aufbewahren.

dungen selbst in wasserhaltigem Weingeist leicht. Die ätherische Lösung der ersteren fällt aus einer mit Weingeist versetzten Lösung von salpeters. Silberoxyd sogleich schwarzes metallisches Silber, die letzteren Jodsilber. Die Radicale sind bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig; sie sind unlöslich in Wasser und adhäriren demselben nicht; sie riechen schwach, an faulende Früchte erinnernd, und theilen den Fingern den Geruch des Zinns auffallend stark mit; sie schmecken scharf brennend; sie rauchen nicht und entzünden sich nicht an der Luft; angezündet verbrennen sie mit leuchtender Flamme, Funkensprühen und Verbreitung eines weifsen Rauchs von Zinnoxyd. Die Radicale oxydiren sich beim freiwilligen Verdunsten ihrer ätherischen Lösung an der Luft theils zu weifsen amorphen, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Pulvern (diese Oxyde werden aus ihren Salzen durch Ammoniak gefällt, sind fast geruchlos und geben krystallisirbare Sauerstoff- und Haloïdsalze), theils zu syrupdicken, nach einiger Zeit krystallisirenden, in Wasser schwer, in Weingeist leicht und auch in Aether löslichen Massen (diese Oxyde scheiden das Ammoniak aus seinen Salzen aus, riechen intensiv und dem Senföl ähnlich, und bilden flüssige Haloïdverbindungen). *Alle Radicale entzünden sich*, mit etwas rauchender Salpetersäure übergossen, unter Explosion, mit verdünnter Salpetersäure bilden sie unter Entwickelung von Stickoxydgas salpeters. Salze. Mit Chlor und Brom vereinigen sie sich unter momentaner Entzündung; mit Wasserstoffsäuren bilden sie unter Wasserstoffentwickelung Haloïdsalze. Beim Glühen dieser Radicale verflüchtigen sich zinnhaltige Verbindungen; durch Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen läfst sich nur sehr schwierig der Zinngehalt vollständig in Zinnoxyd verwandeln, am sichersten liefs er sich aus dem Rückstand nach der Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmen. Zinnäthyle.

Die ätherische Lösung der Radicale und Jodverbindungen wurde mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ wasserfreiem Weingeist ver-

Zinnäthyle. mischt und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. In der Retorte blieb eine dunkle terpentinartige Masse *A*; die davon noch heifs in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäfs abgegossene weingeistige Lösung schied hier bei 24stündigem ruhigem Stehen ein gelb gefärbtes Oel *B* aus; aus der hiervon getrennten Flüssigkeit fällte Wasser (tropfenweise zugesetzt, bis eine Probe aus einer mit Weingeist versetzten Lösung von salpeters. Silberoxyd nicht mehr metallisches Silber sondern reines Jodsilber fällte) eine fast farblose ölartige Flüssigkeit *C*, und in Lösung *D* blieben die vorhandenen Jodverbindungen. — Die Masse *A* löste sich selbst in kochendem Weingeist nur wenig und schied sich beim Erkalten wieder vollständig ab. Bei Zusatz kleiner Mengen Weingeist zu der dunkelrothen ätherischen Lösung wurde diese unter Ausfällung einer fast schwarzen schmierigen Masse entfärbt, die wahrscheinlich ein Radical $Sn_6(C_4H_5)_4$ enthielt (bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich das Oxyd dieses Radicals $Sn_6(C_4H_5)_4O$ als weifses, zu einer zusammenhängenden Masse eintrocknendes Pulver aus, aus welchem sich auch eine entsprechende Chlorverbindung darstellen liefs; Löwig erhielt zu wenig von diesen Substanzen, um die Formeln definitiv feststellen zu können). Die auf diese Art entfärbte ätherische Lösung hinterliefs, bei abgehaltener Luft verdunstet, eine fast farblose dickölige Flüssigkeit von 1,654 spec. Gew., die sich in Aether leicht löste und durch Zusatz von viel Weingeist allmälig aber nicht vollständig gefällt wurde; das so Gefällte war *Stannäthyl* $Sn(C_4H_5)$. — Das gelbe Oel *B* schied sich nach einiger Zeit in zwei Schichten, deren untere gröfstentheils aus Stannäthyl bestand. Die obere grünlichgelbe, dickölige Schichte wurde in Aether gelöst mit concentrirtem Kali geschüttelt, wo sich eine dicke schwachgefärbte Masse ausschied, welche Stannäthyl und *Acetstannäthyl* $Sn_4(C_4H_5)_3$ enthielt (nach dem Umwandeln derselben in Jodverbindungen und Lösen derselben in Weingeist krystallisirte beim freiwilligen Verdunsten zuerst das

Jod-Acetstannäthyl, dann das Jod-Stannäthyl), und die ätherische Lösung enthielt dann noch dieselben beiden Radicale, die beim Verdunsten derselben als farblose ölige Flüssigkeit zurückblieben. — Die verschiedenen Portionen der Flüssigkeit *C* waren um so dünnflüssiger und flüchtiger, um je später sie bei dem tropfenweisen Zusatz von Wasser sich ausschieden. Die zuerst sich ausscheidenden Portionen bestanden gröfstentheils aus Stannäthyl; die später sich ausscheidenden gaben syrupdicke, furchtbar riechende Jodverbindungen, in denen sich nach längerem Stehen rhombische, nach dem Umkrystallisiren aus Aether fast geruchlose Tafeln der Jodverbindung von *Elaylstannäthyl* $Sn_4(C_4H_5)_4$ ausschieden. Die von diesen Krystallen getrennte, stark senfölartig riechende, syrupdicke Flüssigkeit enthielt mehrere flüchtige Jodverbindungen, deren Trennung durch fractionirte Destillation mit Wasser nicht genügend gelang. Die bei der Destillation zuerst übergehende dünnflüssigere Portion wurde mittelst frisch gefällten Silberoxyds zersetzt, und die vom Jodsilber abfiltrirte stark alkalisch reagirende weingeistige Flüssigkeit verdunstet, wo sie neben wenigen drusenförmigen viele säulenförmige Krystalle hinterliefs, deren Lösung in Weingeist nach genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure beim freiwilligen Verdunsten glänzende luftbeständige, in Weingeist leicht lösliche, säulenförmige Krystalle eines schwefels. Salzes gab, dessen Radical $Sn_2(C_4H_5)_3$ Löwig als *Methstannäthyl* bezeichnet. Die bei der Destillation später übergehende dickflüssigere Portion gab in derselben Weise mittelst Silberoxyds zersetzt neben wenigen säulenförmigen viele drusenförmige Krystalle, und diese gaben mit Schwefelsäure verbunden kleine spiefsige, an der Luft bald undurchsichtig werdende, in Weingeist schwerer lösliche Krystalle eines schwefels. Salzes, dessen Radical $Sn_4(C_4H_5)_5$ Löwig *Aethstannäthyl* nennt. — Die Lösung *D* enthielt die vorhandenen Jodverbindungen. Wurde die Legirung aus 1 Th. Natrium auf 6 Th. Zinn mit einem gleichen Gewicht Sand gemischt und im Ueberschufs an-

Zinnäthyle.

Zinnäthyle. gewendet, so bildeten sich keine Jodverbindungen, sondern nur die Radicale; wurden Legirungen mit gröfserem Natriumgehalt und überschüssiges Jodäthyl angewendet, so bildeten sich stets auch Jodverbindungen. Letztere waren theils krystallisirbar und im reinen Zustand nach längerem Verweilen an der Luft fast geruchlos, theils flüssig und heftig riechend. Die ersteren bildeten sich manchmal so reichlich, dafs sie sich zum Theil nach dem Abdestilliren des Aethers aus der mit Weingeist versetzten ätherischen Lösung (S. 579 f.) krystallinisch ausschieden und den Radicalen beimengten, von welchen sie sich durch ihre Löslichkeit in kaltem Weingeist trennen liefsen. Meistens indefs blieben sie gelöst und waren sie dann in der Flüssigkeit *D* enthalten. Bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Flüssigkeit schieden sich manchmal zuerst kleine harte, in Weingeist schwer lösliche und aus der Lösung in siedendem Weingeist tafelförmig anschiefsende Krystalle einer Jodverbindung aus, deren Radical $Sn_2(C_4H_5)_2$ Löwig *Metylenstannäthyl* nennt; später bildete sich gewöhnlich eine reichliche Krystallisation sternförmig gruppirter Nadeln von Jod-Acetstannäthyl, und die davon getrennte Flüssigkeit hinterliefs beim vollständigen Verdunsten eine flüssige Masse, die noch die Jodverbindungen von *Elaylstannäthyl*, Methstannäthyl, Aethstannäthyl und Stannäthyl enthielt.

Löwig theilt noch folgende Methoden mit, Verbindungen dieser verschiedenen Radicale leichter und reiner darzustellen. — *Erste Methode.* Der nach S. 578 dargestellten ätherischen Lösung der Producte von der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium wird Jod zugesetzt, so lange dieses unter Verschwinden seiner Farbe aufgenommen wird; aus der mit Weingeist vermischten Flüssigkeit wird der Aether vollständig abdestillirt; die Jodverbindungen werden mittelst frisch gefällten, mit Weingeist ausgewaschenen Silberoxyds in Oxyde verwandelt. In weingeistiger Lösung bleiben hierbei die Oxyde von Methstannäthyl und Aethstannäthyl; die in Weingeist unlöslichen Oxyde der

anderen Radicale schlagen sich mit dem Jodsilber nieder. Das weingeistige Filtrat wird mittelst Schwefelsäure, die mit Weingeist verdünnt ist, genau neutralisirt, und die bei freiwilligem Verdunsten auskrystallisirenden schwefels. Salze von Methstannäthyl und Aethstannäthyl werden durch Umkrystallisiren von einander getrennt; die Lösungen dieser Salze in Weingeist geben nach dem Zersetzen mittelst Barytwasser Lösungen der reinen Oxyde. Der Filterrückstand, welcher neben dem überschüssig angewendeten Silberoxyd Jodsilber und unlösliche Oxyde von Radicalen enthält, wird mit Weingeist angerührt und mit einem schwachen Ueberschufs von starker, mit Weingeist vermischter Salzsäure versetzt; die weingeistige Lösung der Chlorverbindungen der Radicale scheidet beim freiwilligen Verdunsten nach einander Chlor-Metylenstannäthyl, Chlor-Acetstannäthyl und Chlor-Elaylstannäthyl aus, aus welchen durch Ammoniak (nicht durch Kali) die reinen Oxyde abgeschieden werden können. — Oder man fällt aus der weingeistigen Lösung sämmtlicher Jodverbindungen durch concentrirtes Ammoniak alle Oxyde, aufser die von Methstannäthyl und Aethstannäthyl; das Filtrat enthält die Jodverbindungen dieser beiden Radicale, die man durch Mischen der weingeistigen Flüssigkeit mit Wasser und Schütteln mit Aether in ätherische Lösung bringt, und darin mittelst Silberoxyd zersetzt und dann trennt; den weifsen Filterrückstand löst man nach dem Waschen mit Weingeist in (mit Weingeist versetzter) Salzsäure oder anderer Säure, und gewinnt die einzelnen entstehenden Salze durch fractionirte Krystallisation. — *Zweite Methode.* Die ätherische Lösung der Radicale und der Jodverbindungen wird bis zur beginnenden Ausscheidung der Radicale mit Weingeist vermischt und dann mit Lösung von salpeters. Silberoxyd (die mit Weingeist vermischt ist) versetzt, so lange noch durch letzteres eine Fällung hervorgebracht wird. Wenn der Aether an einem mäfsig warmen Orte sich vollständig verflüchtigt hat (wo sich die salpeters. Salze einiger Ra-

Zinnäthyle.

Zinnäthyle. dicale wieder lösen), filtrirt man, dampft das Filtrat auf dem Wasserbad langsam zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit Aether; der Aether läfst kleine weifse Krystalle ungelöst, deren Lösung in wasserhaltigem Weingeist bei langsamem Verdunsten erst Krystalle von salpeters. Acetstannäthyl-Oxyd, dann von salpeters. Stannäthyl-Oxyd giebt; die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine krystallinische Masse (ein Gemenge von salpeters. Elaylstannäthyl-Oxyd, salpeters. Acetstannäthyl-Oxyd und wenig salpeters. Stannäthyl-Oxyd) und eine ölige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten durchsichtig fest wird (sie besteht aus salpeters. Methstannäthyl-Oxyd und salpeters. Aethstannäthyl-Oxyd; wird sie in wasserfreiem Weingeist gelöst und mit kohlens. Baryt digerirt, so bleiben die Basen in Lösung und können durch Verdunsten derselben in Krystallen erhalten werden). — *Dritte Methode.* Die ätherische Lösung der Radicale und Jodverbindungen wird mit Weingeist gemischt in einem weiten Glase der freiwilligen Verdunstung überlassen; die Radicale oxydiren sich langsam und die in Weingeist unlöslichen Oxyde scheiden sich als weifses Pulver aus, während die Jodverbindungen und die Oxyde von Methstannäthyl und Aethstannäthyl gelöst bleiben. Die ausgeschiedenen Oxyde werden in *Chlorverbindungen* umgewandelt und diese durch *Krystallisation* getrennt; die Trennung der gelöst bleibenden Verbindungen versucht man nach dem im Vorhergehenden Angegebenen.

Die specielleren Resultate Löwig's sind folgende.

Stannäthyl (1) $Sn(C_4H_5)$ ist eine dickölige, im reinen Zustand wahrscheinlich farblose Flüssigkeit von 1,558 spec. Gew. bei 15°, die bei — 12° noch nicht fest wird. — Stannäthyl-Oxyd $Sn(C_4H_5)O$ scheidet sich bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung des Stannäthyls an der Luft als weifses, geschmack- und geruchloses Pulver aus, ist nicht flüchtig, und entzündet sich beim Erhitzen an der Luft. Aus seinen Verbindungen wird es durch Ammoniak

(1) Vgl. S. 570 und 576.

gefällt, ebenso durch Kali, welches im Ueberschufs angewendet es wieder löst. Die Salze des Stannäthyloxyds sind krystallisirbar und geruchlos, schwer löslich in Aether, löslich in Weingeist und in Wasser. $Sn(C_4H_5)O, NO_5$ bildet ziemlich grofse Krystalle, die beim Erhitzen schmelzen und unter schwachem Verpuffen abbrennen; $Sn(C_4H_5)O, SO_3$ wurde gleichfalls krystallisirt erhalten. — Die Haloïdsalze des Stannäthyls krystallisiren in langen, farblosen oder silberweifsen Nadeln; sie sind schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist und in Aether. $Sn(C_4H_5)J$ schmilzt auf dem Wasserbad zu einer farblosen öligen Flüssigkeit; bei langsamem Erhitzen sublimirt es zu Nadeln. $Sn(C_4H_5)Cl$ schmilzt schon etwas über 30° und erstarrt bei raschem Abkühlen zu einer amorphen Masse; es sublimirt noch unter seinem Schmelzpunkt. Zinnäthyle.

Das mit dem Stannäthyl polymere *Metylenstannäthyl* $Sn_2(C_4H_5)_2$ fand sich unter den Producten der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium nie als freies Radical, sondern nur in Verbindung mit Jod (S. 582). Sein Oxyd wird aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt; es gleicht ganz dem Stannäthyl-Oxyd. $Sn_2(C_4H_5)_2J$ ist in Weingeist schwer löslich; ebenso $Sn_2(C_4H_5)_2Cl$, das sich aus der Lösung in heifsem Weingeist in glänzend weifsen Blättchen ausscheidet.

Mit den vorhergehenden Radicalen ist auch das *Elaylstannäthyl* $Sn_4(C_4H_5)_4$ polymer. Bei der fractionirten Fällung der Flüssigkeit *C* (S. 580) wurde einmal eine Portion erhalten, die wesentlich aus Elaylstannäthyl bestand; sie war ein farbloses Oel von 1,410 spec. Gew. — Das Elaylstannäthyl-Oxyd ist ein weifses amorphes Pulver; es wird aus seinen Verbindungen durch Ammoniak und durch Kali gefällt, und durch einen Ueberschufs des letzteren gelöst. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Weingeist, reichlicher in Aether; aus den Lösungen scheidet es sich als amorphes Pulver ab. Seine Salze sind farblos, in Weingeist und in Aether löslich, und werden aus

Zinnäthyle. der ersteren Lösung durch Zusatz von vielem Wasser gefällt (Unterschied von den Salzen des Stannäthyl-Oxyds); sie fühlen sich im trockenen Zustande fettig und campherartig an, und riechen schwach und eigenthümlich. $Sn_4(C_4H_5)_4O$, NO_5 wird erhalten, indem man die bei Fällung der Flüssigkeit *C* (S. 580) zuletzt niederfallenden Portionen in einer Mischung von Weingeist und Aether löst, die Lösung mit der genau nothwendigen Menge salpeters. Silberoxyds versetzt, die vom Silberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunstet, und die in dem öligen Rückstand nach einiger Zeit sich bildenden Krystalle mit Aether behandelt, wo sie sich theilweise lösen; die aus der ätherischen Lösung zuletzt sich abscheidenden Krystalle sind reines salpeters. Elaylstannäthyl-Oxyd. — Die Haloïdverbindungen des Elaylstannäthyls lösen sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und namentlich in Aether. $Sn_4(C_4H_5)_4J$ krystallisirt gewöhnlich in rhombischen Tafeln (S. 581), manchmal auch in schuppigen und in nadelförmigen Krystallen; die Brom- und die Chlorverbindung sind ähnlich; sie krystallisiren aus der weingeistig-ätherischen Lösung der Verbindungen, in welche man die in der Flüssigkeit *C* (S. 580) enthaltenen Radicale überführt, zuletzt heraus.

Acetstannäthyl $Sn_4(C_4H_5)_3$ (vgl. S. 580) bildet hauptsächlich die zuerst niederfallenden Portionen des Radicalgemenges *C* (S. 580); im reineren Zustande wurde es nicht erhalten. — Sein Oxyd wird auch aus der Jodverbindung durch Ammoniak als ein weifses amorphes Pulver abgeschieden, welches in wässerigem Kali löslich ist und sich dem Elaylstannäthyl-Oxyd am ähnlichsten verhält. Seine Salze sind in Wasser nur sehr wenig, leichter in Weingeist löslich. $Sn_4(C_4H_5)_3O$, NO_5 (kleine, glänzende, ziemlich harte, beim Erhitzen ohne Verpuffung abbrennende Krystalle) löst sich auch etwas in Aether. — $Sn_4(C_4H_5)_3J$ und $Sn_4(C_4H_5)_3Br$ krystallisiren in Nadeln; ersteres ist

unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und in Aether, fast geruchlos. Zinnäthyle.

Methstannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_3$ bildet zusammen mit Aethstannäthyl den Hauptbestandtheil der zuletzt niederfallenden Portionen des Radicalgemenges *C* (S. 580). Sein Oxyd wird erhalten durch Zersetzung des in Weingeist gelösten schwefels. Salzes (S. 581) mittelst Barytwasser, Verdunsten zur Trockne (bei etwa 80°), Schütteln des Rückstands mit wasserfreiem Weingeist, Verdunsten des Filtrats unter einer Glocke über Schwefelsäure. Es bilden sich schöne durchsichtige säulenförmige Krystalle, die das Oxydhydrat, wahrscheinlich noch mit Krystallwasser, sind; sie schmelzen schon unter 100° zu einer öligen Flüssigkeit und verflüchtigen sich allmälig, doch sehr langsam (an einem mit Salzsäure befeuchteten, über die geschmolzene Masse gehaltenen Glasstab bilden sich weifse Nebel); unter einer Glocke über Schwefelsäure nehmen sie, ohne undurchsichtig zu werden, fortwährend an Gewicht ab; sie sind schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in wasserhaltigem Weingeist und in Aether. Diese Base scheidet das Ammoniak, die Magnesia und alle Oxyde schwerer Metalle aus ihren Salzen ab, bläut geröthetes Lackmuspapier, schmeckt ätzend, penetrant und nachhaltig; sie absorbirt an der Luft rasch Kohlensäure, die ihr durch Aetzkalk wieder entzogen werden kann. Ihre Salze lösen sich alle in Weingeist und auch in Aether, und sind, mit Ausnahme des salpeters. Salzes, krystallisirbar. $Sn_2(C_4H_5)_3O, SO_3$ (dargestellt wie S. 581 angegeben) krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in schönen luftbeständigen, in Wasser sehr schwer löslichen, säulenförmigen Krystallen. $Sn_2(C_4H_5)_3O, NO_5$ ist ein farbloser firnifsartiger, in Weingeist und in Aether leicht löslicher, beim Erhitzen ohne Verpuffung mit matter Lichtentwickelung abbrennender Körper. Setzt man Jod oder Brom zu der weingeistigen Lösung des Methstannäthyl-Oxyds, so lange die Farbe verschwindet, so scheiden sich kleine glänzende Krystalle von jods. oder

Zinnäthyle. broms. Methstannäthyl - Oxyd aus, die beim Erhitzen schwach verpuffen, und in Lösung bleibt Jod- oder Brom-Methstannäthyl. — Die Haloïdverbindungen des Methstannäthyls sind dünne, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeiten von durchdringendem, Augen und Nase heftig reizendem Geruch nach Senföl; sie mischen sich in allen Verhältnissen mit Weingeist und mit Aether. $Sn_2(C_4H_5)_3J$ hat *1,850* spec. Gew., siedet erst bei *180* bis *200°*, verflüchtigt sich indefs schon auf dem Wasserbade allmälig; es löst sich nur wenig in Wasser, leicht in wasserhaltigem Weingeist. $Sn_2(C_4H_5)_3Br$ hat 1,630 spec. Gew., $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$ (die flüchtigste dieser Verbindungen) 1,320 spec. Gew.

Das Vorkommen des *Aethstannäthyls* $Sn_4(C_4H_5)_5$ wurde S. 581 u. 587 angegeben. Sein Oxyd, in derselben Weise wie das des Methstannäthyls dargestellt, krystallisirt als Hydrat aus der weingeistigen Lösung in warzenförmigen Drusen; es verhält sich dem Methstannäthyl-Oxyd ganz ähnlich, scheint indefs eine etwas schwächere Base zu sein. $Sn_4(C_4H_5)_5O, SO_3$ (die Darstellung vgl. S. 581) krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen Krystallen, die an der Luft schnell undurchsichtig werden, in Wasser fast gar nicht, in Weingeist schwerer *löslich als das* schwefels. Methstannäthyl-Oxyd. Das salpeters., das jods. und das broms. Salz verhalten sich den entsprechenden Salzen der vorhergehenden Base ähnlich. Ebenso sind die Haloïdverbindungen denen des Methstannäthyls sehr ähnlich und unterscheiden sich von diesen nur dadurch, dafs sie dickflüssig sind und ein geringeres spec. Gew. haben; das spec. Gewicht von $Sn_4(C_4H_5)_5J$ ist = 1,724, das von $Sn_4(C_4H_5)_5Br$ = 1,48 und das von $Sn_4(C_4H_5)_5Cl$ = *1,30*. — Die Haloïdverbindungen werden durch Kalium oder Natrium reducirt; nach vollendeter Einwirkung kann das Radical durch Aether ausgezogen werden. Für die Isolirung der Radicale aus den festen Haloïdverbindungen er-

wartet indefs Löwig auf diesem Wege keine genügenden Resultate. Zinnäthyle.

Hinsichtlich der gleichzeitigen Bildung von freien Radicalen, z. B. Stannäthyl, und den Jodverbindungen derselben schwankt Löwig zwischen folgenden beiden Ansichten. Nach der einen wäre anzunehmen, Jodäthyl und Zinnnatrium bilden zunächst Stannäthyl und Jodnatrium (nach Löwig bildet sich bei dieser Einwirkung kein Jodzinn); das Stannäthyl wirke dann auf weiteres Jodäthyl ein, unter Bildung von Jod-Stannäthyl und Vereinigung des freiwerdenden Aethyls mit dem überschüssig vorhandenen Zinn zu Stannäthyl, wo es von der Menge des noch vorhandenen Natriums abhänge, ob Jod-Stannäthyl bestehen bleibt oder reducirt wird. Nach der anderen Ansicht wäre die Reaction : $2\,C_4H_5J + 2\,Sn + Na = Sn(C_4H_5) + Sn(C_4H_5)J + NaJ$, wo dann das gebildete Jod-Stannäthyl ganz oder theilweise durch noch vorhandenes Natrium reducirt werde. Je nach dem Mengenverhältnifs der einwirkenden Substanzen und der Heftigkeit der Einwirkung bilden sich aufser Stannäthyl auch die anderen Radicale. — Die Radicale selbst betrachtet Löwig als Kohlenwasserstoffen in der Art vergleichbar, dafs man sich in diesen den Kohlenstoff durch Zinn, den Wasserstoff durch Aethyl vertreten zu denken habe. Wie schon die von ihm gewählte Nomenclatur andeutet, vergleicht er :

das Metylenstannäthyl	$Sn_2(C_4H_5)_2$	dem	Metylen	C_2H_2
„ Elaylstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_4$	„	Elayl	C_4H_4
„ Acetstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_3$	„	Acetyl	C_4H_3
„ Methstannäthyl	$Sn_2(C_4H_5)_3$	„	Methyl	C_2H_3
„ Aethstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_5$	„	Aethyl	C_4H_5.

Er verwirft Cahours' Ansicht über das Stannäthyl (S. 577), und glaubt, dafs auch bei der Einwirkung von Zinn auf Jodäthyl sich freies Stannäthyl bilde, welches, als in Weingeist unlöslich, bei Cahours' Darstellung im Filterrückstand geblieben sei. — Löwig hält es für erreichbar, aus Zinn und Wasserstoff bestehende, den Kohlenwasserstoffen vergleichbare Radicale darzustellen.

Telluräthyl. Versuche von Mallet (1) über das *Telluräthyl* hatten ergeben, dafs sich diese Verbindung wie ein Radical verhält. Wöhler (2) hat das Telluräthyl in dieser Richtung genauer untersucht. — *Telluräthyl-Oxychlorür* $TeC_4H_5O + TeC_4H_5Cl$ bildet sich, wenn man Chlor-Telluräthyl in caustischem Kali oder besser in Ammoniak löst (bei der Lösung entwickelt sich Wärme; zur vollständigen Lösung mufs man indefs noch von aufsen erwärmen) und zur Krystallisation verdunstet. In der Mutterlauge bleibt Chlorkalium oder Chlorammonium; das sich ausscheidende Oxychlorür (3) bildet farblose glänzende sechsseitige Prismen mit vielen Flächen an den Enden, wird durch Wasser nur schwer benetzt und löst sich in kaltem Wasser nur wenig, löst sich in heifsem Weingeist und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen Krystallen ab. In einer Röhre erhitzt schmilzt es unter Zersetzung und heftigem Kochen, indem es ein stinkendes, mit Tellurflamme brennendes Gas und rothgelbe Tropfen von Telluräthyl entwickelt und metallisches Tellur hinterläfst. Salzsäure fällt aus seiner Lösung Chlor-Telluräthyl; die Flüssigkeit enthält dann aufser der überschüssigen Säure nur etwas Chlor-Telluräthyl. Schwefelsäure fällt aus der Lösung gleichfalls Chlor-Telluräthyl; in der Flüssigkeit bleibt schwefels. Telluräthyl-Oxyd. Schweflige Säure fällt aus der Lösung ein Gemenge von Chlor-Telluräthyl und Telluräthyl als schwere dunkelgelbe Flüssigkeit. — *Brom-Telluräthyl* TeC_4H_5Br scheidet sich als blafsgelbes, geruchloses, in Wasser untersinkendes Oel von anscheinend sehr hohem Siedepunkt ab, wenn man der Lösung der vorhergehenden Verbindung oder des salpeters. Telluräthyl-Oxydes Bromwasserstoffsäure zusetzt.

(1) Jahresber. f. 1851, 509. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 69; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 347; Pharm. Centr. 1852, 753; Instit. 1853, 16; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 197; Chem. Gaz. 1853, 49; Chem. Soc. Qu. J. VI, 40. — (3) Wöhler glaubt, dafs auch die von Mallet durch Einwirkung von Telluräthyl-Oxyd auf Chlorammonium erhaltene Substanz diese Verbindung gewesen sei.

Telluräthyl-Oxybromür $TeC_4H_5O + TeC_4H_5Br$ wird durch Auflösen des Brom-Telluräthyls in Aetzammoniak erhalten; nach Krystallform und den andern Eigenschaften verhält es sich der entsprechenden Chlorverbindung analog. — *Jod-Telluräthyl* TeC_4H_5J wird gebildet durch Vermischung der Lösung des Oxychlorürs oder Oxybromürs oder des salpeters. Telluräthyl-Oxyds mit Jodwasserstoffsäure, oder durch Zusatz der letzteren zu freiem Chlor-Telluräthyl. Es ist ein orangegelbes Pulver, schmilzt unter Wasser bei 50° zu einer schweren gelbrothen Flüssigkeit, die zu einer rothgelben undurchsichtigen, grofsblättrig krystallinischen, nach Einer Richtung leicht theilbaren Masse erstarrt. Es löst sich in heifsem Weingeist mit gelbrother Färbung und krystallisirt daraus in langen dünnen orangerothen Prismen; aus der siedend gesättigten Lösung scheidet es sich zuerst in Tropfen aus. In Wasser ist es wenig löslich. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt zersetzt es sich zu rothgelbem Oel, schwarzem Sublimat und zurückbleibendem geschmolzenem Tellur. Bei der Darstellung dieser Verbindung mit braun gewordener Jodwasserstoffsäure entsteht ein fast blutrother Niederschlag, der nach dem Schmelzen zu einer schwarzrothen grofsblätterigen Masse erstarrt und wohl eine höhere Jodverbindung eingemengt enthält. — Aus der Lösung dieser Verbindung in Ammoniak scheidet sich bei der freiwilligen Verdunstung das *Telluräthyl-Oxyjodür* in blafsgelben durchsichtigen, mit der Chlor- und Bromverbindung isomorphen Prismen aus. Es löst sich wenig in Wasser; aus der Lösung fällt Salzsäure ein Gemenge von Chlor- und Jod-Telluräthyl als rothgelbe schwere Flüssigkeit, Schwefelsäure Jod-Telluräthyl, schweflige Säure ein sehr leicht schmelzbares Gemenge von Jod-Telluräthyl und Telluräthyl. — Cyanwasserstoffsäure wirkt auf das Oxychlorür nicht verändernd ein, und verbindet sich auch mit dem freien Telluräthyl-Oxyd nicht. — Flufssäure fällt aus der Lösung des Oxychlorürs Chlor-Telluräthyl, und eine fluorhaltige Verbindung bleibt in der Lösung, aus welcher

Telluräthyl.

Telluräthyl. durch Salzsäure Chlor-Telluräthyl gefällt wird. Flufssäure giebt keinen Niederschlag mit der Lösung des salpeters. Telluräthyl-Oxyds, und mit dem freien Oxyd bildet sie eine krystallisirbare, leichtlösliche Verbindung.

Schwefels. Telluräthyl-Oxyd $TeC_4H_5O, HO + TeC_4H_5O, SO_3$ wurde erhalten durch Zusatz einer heifs gesättigten Lösung von neutralem schwefels. Silberoxyd zu einer Lösung von krystallisirtem Telluräthyl-Oxychlorür, so lange sich Chlorsilber ausschied; aus dem Filtrat krystallisirte das neue Salz in kleinen kurzen farblosen Prismen. Es ist leichtlöslich in Wasser; schweflige Säure fällt aus der Lösung ölförmiges Telluräthyl. Bei dem Erhitzen entwickeln sich ein Gas und Telluräthyl, und es bleibt metallisches Tellur zurück. — *Oxals. Telluräthyl-Oxyd* $TeC_4H_5O, HO + TeC_4H_5O, C_2O_3$ wurde erhalten durch Digeriren des Oxychlorürs mit Wasser und überschüssigem oxals. Silberoxyd; aus dem Filtrat krystallisirte es in kurzen klaren Prismen. Es ist schwer löslich in Wasser; erhitzt schmilzt und kocht es, viel Telluräthyl entwickelt sich, ein krystallinisches Sublimat bildet sich und metallisches Tellur bleibt zurück. — Die beiden vorhergehenden Salze reagiren sauer. Die Identität der darin enthaltenen Base mit der durch Mallet erhaltenen läfst Wöhler dahin gestellt sein. Die Base ohne Zersetzung zu isoliren, gelang nicht, weder durch Behandlung des Oxychlorürs mit frisch gefälltem Silberoxyd, noch durch Zersetzung des schwefels. Salzes mittelst Baryt; das Telluräthyloxyd scheint nach den in dieser Richtung angestellten Versuchen halb-flüssig, alkalisch reagirend und leicht zersetzbar zu sein.

Wöhler theilt noch Einiges hinsichtlich der Darstellung des Telluräthyls mit. Tellurkalium bereitet man am Besten durch Rothglühen von 1 Th. Tellurpulver mit der Kohle von 10 Th. Weinstein in einer mit einem langen rechtwinklig gebogenen Gasrohr versehenen Porcellanretorte, so lange sich Kohlenoxyd entwickelt; das Gasrohr senkt man dann, zur Abhaltung der Luft, in einen grofsen, mit

trockener Kohlensäure gefüllten Kolben. Zu dem erkalteten Tellurkalium giefst man den gröfsten Theil der nöthigen (mit luftfreiem Wasser bereiteten) concentrirten Lösung von ätherschwefels. Kali (3 bis 4 Th. des letzteren Salzes im festen Zustand nimmt man auf je 1 Th. des angewendeten Tellurs), und verschliefst die Retorte sogleich wieder, die man dann längere Zeit auf 40 bis 50° erwärmt. Die entstehende purpurrothe Flüssigkeit sammt dem Ungelösten giefst man dann möglichst rasch in einen vorher mit Kohlensäure gefüllten Kolben, füllt die Retorte rasch mit Kohlensäure und spült ihren übrigen Inhalt mittelst des Restes der Lösung von ätherschwefels. Kali in den Kolben. Letztere erhitzt man dann, nach aufgestecktem Kühlrohr, zu schwachem Sieden; mit dem Wasser destillirt in Tropfen untersinkendes Telluräthyl über, zuletzt noch etwas Zweifach-Telluräthyl. Zur Umwandlung des Telluräthyls in Chlor-Telluräthyl trennt man ersteres vom meisten Wasser, und löst es in einem langhalsigen Kolben unter gelindem Erwärmen in mäfsig starker Salpetersäure (bei unzureichender Säure ist die Lösung gelb; die Lösung giebt beim Eindampfen im Wasserbad krystallinisches salpeters. Telluräthyl-Oxyd), und versetzt die, nicht zuviel freie Salpetersäure enthaltende, Lösung mit concentrirter Salzsäure, wo sich das Chlor-Telluräthyl als farbloses schweres Oel abscheidet, das mit Wasser (in diesem und in concentrirter Salzsäure ist es etwas löslich) gewaschen wird. — Zur Wiedergewinnung des Tellurs aus tellurhaltigen Flüssigkeiten empfiehlt Wöhler, Chlorgas hineinzuleiten, oder die Masse mit chlors. Kali und Salzsäure zu behandeln, aus dem abgedampften Filtrat das Tellur durch schweflige Säure zu fällen, und die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Eindampfen nochmals mit schwefliger Säure zu behandeln, da gewöhnlich beim ersten Mal nicht alles Tellur gefällt wird.

Telluräthyl.

Stibmethylium.

Landolt hatte in einer früheren Untersuchung (1) gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antimonkalium nicht allein das Stibmethyl $Sb(C_2H_3)_3$ gebildet wird, sondern auch noch eine als *Stibmethylium* bezeichnete Verbindung $Sb(C_2H_3)_4$, welche sich wie ein organisches Radical verhält. Er hat jetzt (2) über die letztere Verbindung ausführlichere Untersuchungen angestellt. — Der Ausgangspunkt für die Untersuchung der Stibmethyliumverbindungen ist das Jod-Stibmethylium. Zu seiner Darstellung bringt man ein Gemenge von fein gepulvertem Antimonkalium und Quarzsand in kleine Kolben und setzt so viel Jodmethyl (3) zu, um die Masse zu durchfeuchten; jeder Kolben wird mit einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat, wie ihn Löwig und Schweizer (4) zur Darstellung des Stibäthyls anwendeten, in Verbindung gebracht, wo bei der durch die Einwirkung hervorgebrachten Erwärmung zuerst überschüssiges Jodmethyl C_2H_3J, dann beim Erhitzen Stibmethyl $Sb(C_2H_3)_3$ übergeht, welche beide in der Vorlage zuerst gesonderte Schichten bilden, sich aber bald zu weifsem krystallinischem Jod-Stibmethylium $Sb(C_2H_3)_4J$ vereinigen. Dieses wird in warmem Wasser gelöst, die Lösung von beigemengtem überschüssigem Jodmethyl getrennt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei das Jod-Stibmethylium in grofsen Krystallen sich ausscheidet.

(1) Jahresber. f. 1851, 501. — (2) Mittheil. der naturf. Gesellsch. in Zürich, Nr. 72. 73 u. 74; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 44; J. pr. Chem. LVII, 129; Pharm. Centr. 1852, 625; Chem. Gaz. 1852, 381. 404; Instit. 1852, 374; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 60. — (3) Zur Darstellung des Jodmethyls, durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Holzgeist, empfiehlt Landolt, den Holzgeist etwas wasserhaltig anzuwenden, indem sonst durch die starke Erhitzung viel Jodmethyl verloren geht. Das Jodmethyl sammelt sich als untere Schichte; man destillirt mit Wasser, und setzt zu dem Destillat so lange Jod als noch Entfärbung eintritt, und reinigt das Jodmethyl durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium. Eine geringe Menge Xylit, Aceton u. a. im Holzgeist beeinträchtigt nicht die Reinheit des damit dargestellten Jodmethyls. — (4) Jahresber. f. 1850, 470.

Reines *Stibmethylium* konnte Landolt nicht mit Gewifsheit erhalten. Er versuchte es darzustellen durch Schütteln von gepulvertem Jodstibmethylium und überschüssigem, mit Quarzsand vermischtem Antimonkalium bei abgehaltener Luft und Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre, wo zuerst vom Antimonkalium angezogenes Wasser überging und dann eine schwere ölige, schwach gelbliche, dem Stibmethyl sehr ähnliche Flüssigkeit, die sich in Berührung mit der Luft sogleich entzündete, unter Abscheidung eines weifsen Rauchs, welcher sich zu einem weifsen, in Wasser theilweise zu schwach alkalisch reagirender Flüssigkeit löslichen Pulver verdichtete. — Das Stibmethylium verhält sich in seinen Verbindungen dem Kalium und Ammonium vollkommen ähnlich, und die Salze seines Oxyds scheinen nach Landolt mit den entsprechenden Kali- oder Ammoniaksalzen isomorph zu sein. Alle Verbindungen des Stibmethyliums, mit Ausnahme der Schwefelverbindung, sind geruchlos; sie lösen sich im Allgemeinen leicht in Wasser, etwas schwerer in Weingeist, fast gar nicht in Aether. Aus den Salzen kann die Basis nur durch Kali oder Natron ausgeschieden werden (Stibmethylium-Oxyd, welches etwas flüchtig ist, wird dadurch ausgetrieben und bringt an einem darüber gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten Glasstab weifse Nebel hervor). Gegen Reagentien verhalten sich die Stibmethyliumverbindungen ganz wie die Kaliumverbindungen; in keiner derselben läfst sich vor der gänzlichen Zerstörung das Antimon durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen (Schwefelwasserstoff fällt bei sehr lange dauernder Einwirkung nur sehr wenig Schwefelantimon; das durch Zink und verdünnte Schwefelsäure bei Zusatz von etwas Stibmethyliumsalz entwickelte Wasserstoffgas giebt angezündet an einer Porcellanfläche nur einen schwachen Antimonspiegel). Die Stibmethyliumsalze können längere Zeit bei 100 bis 140° verweilen, ehe sie anfangen sich zu zersetzen; auf 180 bis 200° erhitzt stofsen sie Rauch aus und entzünden sie sich dann unter Bildung einer grofsen

Stibmethylium.

Stibmethylium. weifsen Flamme. Die Wirkungen des Antimons auf den Thierorganismus sind in den Stibmethylium-Verbindungen vollkommen verschwunden; diese wirken selbst in gröfserer Dosis nicht brechenerregend.

Stibmethylium-Oxyd erhält man in wässeriger Lösung durch Behandeln von wässerigem Jod-Stibmethylium mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd; beim Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure im leeren Raum bleibt eine weifse krystallinische Masse, die sich dem Kalihydrat ähnlich verhält, ätzend wirkt und stark alkalisch reagirt. An der Luft zerfliefst dieselbe unter Anziehung von Wasser und Kohlensäure; auf Zusatz von Kalkwasser zu der Flüssigkeit scheidet sich kohlens. Kalk ab und die reine Base bleibt gelöst. Das Stibmethylium-Oxyd scheint in sehr geringem Grade flüchtig zu sein. In einer Probirröhre erhitzt entwickelt es Dämpfe, die sich an der Luft unter Abscheidung von Antimonoxyd und metallischem Antimon entzünden; bei sehr vorsichtigem Erhitzen ist es theilweise ohne Zersetzung sublimirbar. Seine wässerige Lösung treibt aus Ammoniaksalzen schon in der Kälte Ammoniak aus; sie fällt Baryt, Strontian und Kalk aus ihren Lösungen; sie giebt mit Magnesia- und Thonerdesalzen einen weifsen flockigen, mit Chromoxydsalzen einen grünen, im Ueberschufs von Stibmethyliumoxyd löslichen und aus dieser Lösung beim Kochen sich wieder abscheidenden Niederschlag; sie fällt Eisenoxydul, Eisenoxyd, Manganoxydul, Bleioxyd und Zinkoxyd, welches letztere im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich ist; sie giebt mit Kobaltoxydulsalzen einen blauen, sich dann grün färbenden und beim Kochen sich nicht mehr verändernden Niederschlag, mit Zinnoxydulsalz einen weifsen, sich beim Erhitzen bräunenden Niederschlag; mit Platinchlorid einen gelben, schwer löslichen Niederschlag; aus Kupfersalzen fällt sie Kupferoxydhydrat, das sich im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht löst; sie fällt Quecksilberoxydulsalze schwarz, Quecksilberoxydsalze gelb, Silbersalze braun. Bei allmäligem Zusatz von Jod zu

wässerigem Stibmethylium-Oxyd und Schütteln verschwindet das Jod; die farblose Flüssigkeit giebt beim Abdampfen aufser Krystallen von Jod-Stibmethylium eine kleine Menge eines schwarzen undurchsichtigen schwerflüssigen Körpers, welcher in Wasser unlöslich ist, sich in Kalilauge nur langsam löst, beim Erhitzen Joddämpfe ausstöfst und sich dann unter Hinterlassung von Jodantimon entzündet; Landolt hält es für möglich, dafs letzterer Körper jods. Stibmethyliumoxyd sei. — *Schwefel-Stibmethylium* wird erhalten, indem man die eine Hälfte einer weingeistigen oder wässerigen Lösung von Stibmethylium-Oxyd mit Schwefelwasserstoff sättigt, die andere Hälfte zusetzt und bei abgehaltener Luft rasch eindampft; es bleibt ein grünes, mercaptanähnlich riechendes, in Wasser und in Weingeist leichtlösliches, in Aether unlösliches Pulver, dessen Schwefelgehalt (8,86 pC.) annähernd der Formel $Sb(C_2H_3)_4S$ entsprach. Seine farblosen Lösungen fällen salpeters. Silberoxyd schwarz; beim Destilliren derselben geht ziemlich viel Schwefel-Stibmethylium mit über. Letzteres schmilzt beim Erhitzen und wird dann unter Bildung sich entzündender Dämpfe und Zurücklassung von Schwefelantimon zersetzt. An der Luft oxydirt es sich rasch und wird es zu einem gelben, dann weifsen Pulver. Beim Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung von Stibmethylium-Oxyd mit Schwefel erhält man eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher verdünnte Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln und Schwefelmilch fällen.

Das *Jod-Stibmethylium* $Sb(C_2H_3)_4J$, dessen Darstellung oben (S. 594) angegeben wurde, bildet hexagonale Tafeln; es löst sich in 3,3 Wasser von 23°, leicht auch in Weingeist, schwer in Aether, schmeckt salzig und dann bitter. In einer Glasröhre erhitzt zerfällt es zu Pulver und bei 200° beginnt es sich zu zersetzen, wobei es allmälig verschwindet, unter Bildung weifser, nach Stibmethyl riechender Dämpfe, die sich zu weifsem Sublimat condensiren oder an der Luft entzünden. Sonst verhält es sich dem

Stibmethylium.

Stibmethylium. Jodkalium entsprechend. Seine wässerige Lösung löst gelbes Jodquecksilber in ziemlicher Menge, rothes wird beim Kochen vor dem Lösen erst in die gelbe Modification verwandelt; aus der heifsen Lösung scheidet sich beim Erkalten viel Jodquecksilber in der gelben Modification ab; bei Zusatz von heifser Quecksilberchloridlösung zu kalter Lösung von Jod-Stibmethylium scheidet sich oft gelbes Jodquecksilber ab, welches sich nur sehr schwer in die rothe Modification überführen läfst. In einer wässerigen Lösung des Jodstibmethyliums scheidet sich bei der Electrolyse, während die Flüssigkeit milchig und alkalisch reagirend wird, am positiven Pole Jod und etwas Sauerstoffgas ab, am negativen Pole reichlich ein antimonhaltiges Gas, welches stark nach Stibmethyl riecht, sich unter Abscheidung eines weifsen Rauchs leicht entzünden läfst und mit alkoholischer Jodlösung geschüttelt dieselbe entfärbt und dabei an Volum abnimmt. Bei wiederholtem Abdampfen einer wässerigen Lösung von Jod-Stibmethylium wird dieses allmälig zersetzt, unter Entwickelung des Geruchs nach Stibmethyl und Bildung einer kleinen Menge eines gelben, in Wasser unlöslichen Körpers, welcher auch manchmal bei Einwirkung von Sonnenlicht auf festes Jod-Stibmethylium entsteht und wahrscheinlich Jod-Stibmethyl ist. — *Brom-Stibmethylium* $Sb(C_2H_3)_4Br$ wird am leichtesten durch Zersetzung von Jod-Stibmethylium mit einer heifsen Lösung von Quecksilberbromid erhalten; beim Abdampfen des Filtrats bleibt es als schönes, in Wasser und in Weingeist leichtlösliches, in Aether unlösliches Salz von salzig bitterem Geschmack. — *Chlor-Stibmethylium* wird ebenso mit Anwendung von Quecksilberchlorid erhalten; es bildet weifse hexagonale Krystalle, die hinsichtlich der Zusammensetzung, des Geschmacks und der Löslichkeitsverhältnisse sich wie das vorhergehende Salz verhalten; beim Erhitzen verschwindet es unter Entwickelung sich an der Luft entzündender Dämpfe und Verflüchtigung von Chlorantimon. Mit den Chlorverbindungen der Metalle aus der Magnesiumgruppe scheint

es keine Doppelsalze zu bilden. Mit Platinchlorid bildet es einen gelben krystallinischen Niederschlag, der aus der Lösung in siedendem Wasser sich in kleinen orangegelben Krystallen, $Sb(C_2H_3)_4Cl + PtCl_2$, ausscheidet, die in Wasser schwer löslich, in Weingeist und in Aether unlöslich, in Alkalien schwer löslich, in Salzsäure leichter löslich sind. — Aus einer Mischung der Lösungen von Jod-Stibmethylium und Cyanquecksilber scheidet sich zuerst ein gelblicher Niederschlag (wohl Jodquecksilber) aus, der sich wieder löst, wobei ein schwacher Geruch nach Blausäure auftritt; beim Abdampfen bilden sich harte glänzende Krystalle, wohl ein Doppelsalz von Jod-Quecksilber und Cyan-Stibmethylium. Stibmethylium.

Einfach-schwefels. Stibmethylium-Oxyd wird am besten erhalten durch genaue Zersetzung von wässerigem Jod-Stibmethylium mittelst einer heifsen Lösung von schwefels. Silberoxyd; aus dem eingedampften Filtrat erhält man farblose, anscheinend rhombische Krystalle $Sb(C_2H_3)_4O, SO_3 + 5\,HO$, welche luftbeständig sind, aber in einem vollkommen trockenen Raume Wasser verlieren (den Rest des Wassers erst bei 100°). Das Salz zersetzt sich langsam bei 120 bis 130°, schmilzt bei 150° und zerlegt sich bei 180° vollständig unter Feuererscheinung. Das wasserfreie und das wasserhaltige Salz sind leicht löslich in Wasser (ersteres erhitzt sich stark in Berührung mit Wasser) und in Weingeist, unlöslich in Aether; der Geschmack ist bitter salzig. Ein Doppelsalz mit schwefels. Thonerde war nicht zu erhalten. — Aus einer wässerigen Lösung von 1 Aeq. des vorhergehenden Salzes, die mit 1 Aeq. Schwefelsäure versetzt ist, erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren schöne harte durchsichtige Krystalle (vierseitige Tafeln mit schief abgestumpften Ecken) von *zweifach-schwefels. Stibmethylium-Oxyd* $Sb(C_2H_3)_4O, SO_3 + HO, SO_3$, die in Wasser leicht, in Weingeist schwerer, in Aether gar nicht löslich sind, stark sauer und dann bitter schmecken, und sich beim Erhitzen wie das vorhergehende Salz verhalten; in

Stibmethylium.

letzteres gehen sie durch Lösen in wenig Wasser, Zusatz von Weingeist und Ausfällen mittelst Aether und mehrmalige Wiederholung dieser Operationen über. — *Salpeters. Stibmethylium-Oxyd*, durch Zersetzung von salpeters. Silberoxyd mittelst Jod-Stibmethylium dargestellt, scheidet sich aus dem Filtrat in wasserfreien undeutlichen Krystallen $Sb(C_2H_3)_4O$, NO_5 ab (Krystallisationen unter dem Mikroscop schienen denen des Salpeters ähnlich zu sein), die leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist und in Aether sind, bitter und herb schmecken, mit concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung gekocht werden können, beim Erhitzen weifse Dämpfe, die sich bald entzünden, ausstofsen und dann mit weifser Flamme verpuffen. — *Einfach-kohlens. Stibmethylium-Oxyd* erhält man durch Zersetzung von wässerigem Jod-Stibmethylium mittelst frisch gefällten kohlens. Silberoxyds und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbad, wo eine undeutlich krystallisirte gelbliche, an der Luft leicht zerfliefsliche, in Weingeist leicht, in Aether schwer lösliche, alkalische Masse zurückbleibt, die bald nach Stibmethyl zu riechen beginnt. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung dieses Salzes und Abdampfen erhält man das zweifach-kohlens. Salz, welches in kleinen, sternförmig gruppirten, zerfliefslichen Nadeln krystallisirt, alkalisch reagirt und bitter schmeckt; im festen Zustand aufbewahrt zersetzt es sich bald; die wässerige Lösung giebt mit neutralen Magnesiasalzen keine Fällung, sie entwickelt beim Erhitzen Kohlensäure. — Das *essigs. Stibmethylium-Oxyd* ist noch unbeständiger; beim Eindampfen der wässerigen Lösung bleibt eine dunkle syrupdicke, nach Stibmethyl riechende Masse, die nicht vollständig zum Krystallisiren gebracht werden kann. Das *saure weins. Salz* ist viel leichter löslich in Wasser als das saure weins. Kali. — Das *oxals. Salz* ist deutlich krystallinisch, beständig, aber an der Luft allmälig zerfliefsend, und enthält viel Krystallwasser.

Löwig und Schweizer (1) hatten bei ihrer Untersuchung des Stibäthyls angegeben, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthkalium bilde sich eine dem Stibäthyl ganz ähnliche Wismuthverbindung. Ueber die letztere, das *Wismuthäthyl* (Bismäthyl), hat Breed (2) einige speciellere Angaben gemacht. Da das Wismuthäthyl für sich nicht flüchtig ist, sondern sich beim Erhitzen unter starker Explosion zersetzt, kann es nicht durch Destillation von Jodäthyl mit Wismuthkalium bereitet werden. Zu seiner Darstellung bringt man fein gepulvertes Wismuthkalium (3), ohne Zusatz von Sand, in einen kleinen Kolben, setzt einen Ueberschufs von Jodäthyl zu und verschliefst den Kolben mit einer langen engen Destillationsröhre, die in eine mit Eis umgebene Vorlage mündet; Alles diefs mufs möglichst rasch geschehen. Nach wenigen Minuten beginnt die Einwirkung unter Erwärmung, so dafs das überschüssige Jodäthyl abdestillirt. In den Kolben bringt man dann luftfreies Wasser, verschliefst ihn, und erwärmt im Wasserbad bis die Masse aufgeweicht und das gebildete Jodkalium gelöst ist. Dieselben Operationen wiederholt man mit einer gröfseren Zahl von Kolben, bringt den aufgeweichten Inhalt derselben möglichst rasch in einen grofsen, mit Kohlensäure gefüllten Kolben, schüttelt ihn mehrmals mit einer

Wismuth-Äthyl.

(1) Jahresber. f. 1850, 477. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 106; Sill. Am. J. [2] XIII, 404; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 341; Pharm. Centr. 1852, 445; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 479. — (3) Die Darstellung des Wismuthkaliums geschah in ähnlicher Weise wie die des Antimonkaliums (Jahresber. f. 1850, 471); nur ist, da das Wismuth leichter schmilzt, der Procefs rascher durchzuführen. Ein Gemenge von 20 Unzen feinem Wismuthpulver und 16 Unzen feingepulvertem Weinstein wird in einem bedeckten hessischen Tiegel langsam verkohlt und dann in längstens einer halben Stunde zum anfangenden Weifsglühen erhitzt; der Ofen wird dann geschlossen und langsam erkalten gelassen. Am Boden des Tiegels findet sich das Wismuthkalium als eine fast silberweifse blätterig-krystallinische Masse, die leicht schmelzbar ist, auch erkaltet oft noch flüssig oder weich bleibt, sonst spröde ist, mit Wasser in Berührung rasch Wasserstoffgas entwickelt, stark alkalisch schmeckt, und sich in verschlossenen Gefäfsen und in dicken Stücken lange hält.

Wismuthäthyl.

grofsen Menge Aether, versetzt die ätherische Lösung mit luftfreiem Wasser, und destillirt den Aether im Wasserbade vollständig ab. Das Wismuthäthyl bleibt unter dem Wasser zurück, und wird zur Reinigung mit Wasser destillirt, dann durch Schütteln mit einer kleinen Menge sehr verdünnter Salpetersäure von gebildetem Oxyd befreit und über Chlorcalcium getrocknet; Alles diefs bei Abschlufs der Luft. — Das Wismuthäthyl ist eine wasserhelle, manchmal schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,82 spec. Gew., deren Analyse der Formel $Bi(C_4H_5)_3$ entsprach; es riecht unangenehm, dem Stibäthyl ähnlich, und verursacht beim Einathmen selbst geringer Mengen Brennen auf der Zunge. An der Luft bildet es dicke gelbe Dämpfe und entzündet es sich (namentlich auf Fliefspapier) unter schwacher Explosion und Bildung eines gelben Rauchs von Wismuthoxyd. Rauchende Salpetersäure zersetzt es unter Feuererscheinung und Explosion. Das Wismuthäthyl verbrennt in Chlorgas unter Abscheidung von Kohle; in Berührung mit Brom entzündet es sich. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in wasserfreiem Weingeist. Für sich in einer Retorte erhitzt kommt es schon unter 50° ins Sieden, wobei ein wismuthfreies, mit heller Flamme brennendes Gas entweicht und in der Flüssigkeit sich Wismuth ausscheidet; bei weiterem Erhitzen, über 160°, explodirt es mit Heftigkeit. Es verhält sich wie ein organisches Radical. Bei Zusatz von Brom- oder Jodlösung zu seiner weingeistigen Lösung verschwindet die Färbung der ersteren unter Wärmeentwickelung und Bildung von Jod- oder Brom-Wismuthäthyl, welche Verbindungen indefs weniger beständig sind, als die entsprechenden des Stibäthyls; aus einer weingeistigen Lösung von Jod-Wismuthäthyl scheidet sich bald Jodwismuth ab. Das Wismuthäthyl löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure; beim Abdampfen der Lösung bleibt reines salpeters. Wismuthoxyd.

L. Gmelin (1) warf die Frage auf, ob nicht das Zischen manchen Platinmohrs beim Erhitzen auf dem Gehalt an einer Kohlenstoffverbindung beruhe. W. Knop (2), in der Vermuthung, dafs eine Platinäthylverbindung existire, stellte folgenden Versuch an: Durch allmäligen Zusatz von Kalium oder Natrium zu einer Lösung von trockenem Platinchlorid in Alkohol wurde ein äufserst feiner Platinmohr erhalten, der bei mäfsigem Erhitzen wie Schiefspulver abbrannte und in eine Flamme geworfen stark funkelte; er zersetzte sich langsam beim Trocknen und entwickelte im Verlauf von 8 bis 10 Tagen, besonders mit Wasser befeuchtet im Sonnenlicht, deutlichen Geruch nach Essigsäure; Knop hält ihn für eine Platinäthylverbindung. — Mit Rücksicht auf die Angaben über Quecksilberäthylverbindungen (3) behandelte Knop eine Lösung von Quecksilberchlorid in wasserfreiem Alkohol in derselben Weise, erhielt aber nur Quecksilberoxychlorid mit Chlorkalium. Platinäthyl.

A. Wurtz (4) hat in Kartoffelfuselöl neben dem Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ und dem Weingeist $C_4H_6O_2$ auch den der Buttersäure correspondirenden Alkohol $C_8H_{10}O_2$, den *Butylalkohol*, gefunden (5). Das bei der Rectification des Kartoffelfuselöls bis zu 130° Uebergegangene bildete gewöhnlich zwei Schichten, eine untere wässerige und eine obere, welche Weingeist, etwas Amylalkohol und Butylalkohol enthielt. Wurtz trennte diese Bestandtheile durch fractionirte Destillation und erleichterte diese Operation, Butylalkohol.

(1) Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 722. — (2) J. pr. Chem. LVI, 312; Pharm. Centr. 1852, 431; Chem. Gaz. 1852, 313. — (3) Jahresber. f. 1851, 506 ff. — (4) Compt. rend. XXXV, 310; Instit. 1852, 277; Arch. ph. nat. XXI, 147; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 197; J. pr. Chem. LVII, 305; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 798. — (5) Das Getreidefuselöl untersuchte schon früher (Ann. Ch. Pharm. LXIX, 217) auf A. W. Hofmann's Veranlassung Medlock in der Richtung, ob nicht aufser Weingeist und Amylalkohol auch intermediäre Alkohole darin enthalten seien, aber mit negativem Resultat. Auch ist, wie im Laboratorium zu Giefsen angestellte Versuche gezeigt haben, keineswegs in jeder Art von Kartoffelfuselöl Butylalkohol enthalten.

Butylalkohol. indem er über dem Kolben, in welchem er die Flüssigkeit erhitzte, einen kleinen Kugelapparat anbrachte, welcher die Dämpfe der weniger flüchtigen Flüssigkeiten sich condensiren und in den Kolben zurückfliefsen liefs. Bei der Destillation hielt sich das Thermometer längere Zeit zwischen 108 und 118° stationär, und aus der zwischen diesen Temperaturgrenzen übergegangenen Flüssigkeit wurde, nach zweitägigem Zusammenstehen derselben mit Aetzkali behufs der Zersetzung etwa beigemischter Aetherarten, durch wiederholte Rectificationen das bei 112° Uebergehende besonders gewonnen. Dieses war Butylalkohol $C_8H_{10}O_2$, eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser, dem Amylalkohol ähnlich, aber weniger unangenehm und mehr weinartig riechend. Durch schmelzendes Kali wird der Butylalkohol, unter Wasserstoffgasentwickelung, zu Buttersäure, durch Phosphorchlorid zu Chlorbutyl-Aether. Mischt man ihn mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, so färbt sich die Flüssigkeit kaum, und nach 24 Stunden scheidet sich auf Zusatz von Wasser keine ölige Schichte mehr ab; nach dem Sättigen der Flüssigkeit mittelst kohlens. Kalis und Abdampfen kann man aus dem Rückstand durch siedenden wasserfreien Weingeist *butylätherschwefels. Kali* ausziehen, welches in perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen, $KO, C_8H_9O, 2\,SO_3$ krystallisirt. Bei der Destillation dieses Salzes mit cyans. Kali geht eine Flüssigkeit über, welche cyans. und cyanurs. Butyloxyd enthält und mittelst Kali zersetzt ein Destillat giebt, in welchem *Butylamin* enthalten ist. Das Platindoppelsalz der letzteren Base, $C_8H_{11}N, HCl, PtCl_2$ bildet schöne goldgelbe, in wasserfreiem Weingeist lösliche Blättchen. Wurtz macht darauf aufmerksam, dafs durch Vergleichung dieser Base mit Anderson's Petinin entschieden werden kann, ob letzteres das wahre Butylamin oder vielleicht nur das isomere Biäthylamin ist (1).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 392. 397.

Nach der Beobachtung von J. A. Bruce (1) tritt bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf trockenes oxals. Amyloxyd Erwärmung ein, eine braune Masse bildet sich um die Metallkugeln und ein farbloses entzündliches Gas entwickelt sich. Andauernde Einwirkung tritt erst bei Erwärmung ein. Bei der Destillation der Flüssigkeit bleibt ein brauner Rückstand; aus dem blafsgelben Destillat geht bei der Rectification bei 130° hauptsächlich Amylalkohol über, dann bei 225° (wo der Siedepunkt längere Zeit constant bleibt) kohlens. Amyloxyd, endlich bei 260° wahrscheinlich unzersetztes oxals. Amyloxyd, und zuletzt bleibt ein zäher, etwas dunkel gefärbter, stark riechender Rückstand. Das bei 223 bis 226° Uebergegangene giebt bei wiederholter Rectification reines kohlens. Amyloxyd $C_{11}H_{11}O_3$ oder $C_{22}H_{22}O_6$ als eine bei 226° siedende Flüssigkeit von 0,9065 spec. Gew. bei 15°,5. Kohlens. Amyloxyd.

Eine dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat $C_6H_5S_4O_2$ entsprechende Amylverbindung $C_{12}H_{11}S_4O_2$ hatte bereits Desains (2) erhalten. Die erstere Verbindung giebt nach Debus' Beobachtung (3) durch die Einwirkung von Ammoniak Xanthogenamid $C_6H_7NS_2O_2$ und xanthons. Ammoniak; die Einwirkung des Ammoniaks auf die letztere Verbindung, das Amyl-Bioxysulfocarbonat, wurde jetzt von M. W. Johnson (4) untersucht. Einwirkung von Ammoniak auf Amyl-Bioxysulfocarbonat.

Das Amyl-Bioxysulfocarbonat wurde im Wesentlichen nach Desains' Verfahren dargestellt. Durch Zusammenreiben von Kalihydrat mit Amylalkohol und überschüssigem wasserfreiem Schwefelkohlenstoff bis zur Bildung einer weichen gelben Masse wurde amylxanthons. Kali gebildet, dieses mit Schwefelkohlenstoff versetzt so dafs ein dünner Teig entstand, und Jod zugesetzt; die entstehende gelbe Flüssigkeit wurde vom ausgeschiedenen Jodkalium getrennt

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 131; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 16. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 700. — (3) Jahresber. f. 1849, 421 f. — (4) Chem. Soc. Qu. J. V, 142; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 336; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 361.

Einwirkung von Ammoniak auf Amyl-Bioxysulfocarbonat.

und dieses mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, und nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus der Flüssigkeit blieb das Amyl-Bioxysulfocarbonat als gelbe ölige Flüssigkeit zurück. — Das für die Zersetzung des Aethyl-Bioxysulfocarbonats durch Ammoniak mit Vortheil angewendete Verfahren, in die alkoholische Lösung trockenes Ammoniakgas einzuleiten und das in dem Abdampfrückstand enthaltene Amid von dem zugleich gebildeten Ammoniaksalz mittelst Aether zu trennen, liefs sich bei dem Amyl-Bioxysulfocarbonat wegen der nahezu gleichen Löslichkeit der beiden Zersetzungsproducte in Aether nicht mit Erfolg einschlagen. Mit mehr Erfolg wurde das Amyl-Bioxysulfocarbonat mit concentrirtem wässerigem Ammoniak in gelinder Wärme digerirt, wo sich bald Schwefel abscheidet und eine gelbe Flüssigkeit, in welcher ölige Theilchen suspendirt sind, entsteht. Durch ein nasses Filter wird die entstandene Lösung von amylxanthons. Ammoniak durchgelassen und die gebildete ölige Flüssigkeit nebst dem Schwefel zurückgehalten. Die ölige Flüssigkeit trennt man dann nach dem Waschen mit Wasser von dem Schwefel mittelst eines trockenen Filters, und trocknet sie im leeren Raum über Schwefelsäure und vollständiger durch Durchleiten von trockenem Kohlensäuregas bei schwacher Erwärmung. Sie ist *Xanthamylamid* $C_{12}H_{13}NS_2O_2$, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Das Xanthamylamid wird bei der Destillation (wobei es bei 184° zum Kochen kommt) zu Amylmercaptan und Cyansäurehydrat zersetzt ($3C_{12}H_{13}NS_2O_2 = 3\,C_{10}H_{12}S_2 + C_6N_3O_3$, $3\,HO$), stöfst auf Platinblech erhitzt weifse Dämpfe aus und verbrennt mit leuchtender gelber Flamme. Es wird beim Kochen mit Barythydrat zu Amylalkohol und Schwefelcyanbaryum zersetzt ($C_{12}H_{13}NS_2O_2 + BaO, HO = C_{10}H_{12}O_2 + BaC_2NS_2 + 2\,HO$), wobei Ammoniak entwickelt wird; Kali bewirkt dieselbe Zersetzung. Es löst sich in kalter Schwefelsäure und auf Zusatz von Wasser scheiden sich ölartige Theilchen aus; rauchende Salpetersäure entwickelt

damit rothe Dämpfe und Wasser scheidet aus der Lösung Oeltröpfchen aus; concentrirte Salzsäure scheint selbst beim Kochen nicht einzuwirken. Durch die Einwirkung von Chlorwasser wird Schwefel abgeschieden und ein flüchtiges Oel gebildet; Jod löst sich in kaltem Xanthamylamid unter rother Färbung und beim Erhitzen wird die Lösung unter Abscheidung eines farblosen Oels entfärbt; Brom giebt damit eine weifse feste Masse, die mit Alkohol eine milchige Flüssigkeit bildet, aus welcher Wasser ein farbloses Oel abscheidet. Eine alkoholische Lösung von Xanthamylamid fällt nicht alkoholische Lösungen von essigs. Bleioxyd, Kupferchlorid, salpeters. Silberoxyd und Platinchlorid; mit wässerigem Platinchlorid giebt sie einen eigenthümlich-riechenden Niederschlag und aus der abgedampften Flüssigkeit scheidet sich eine gelbe krystallinische Verbindung aus; mit alkoholischer Lösung von Quecksilberchlorid giebt sie einen reichlichen Niederschlag weifser federiger Krystalle $C_{12}H_{13}NS_2O_2 + 4\,HgCl$, die sich in Wasser nicht lösen, aber in Berührung damit unter Entwickelung des Geruchs nach Amylalkohol zersetzt werden, auch in kaltem Alkohol und Aether nur wenig löslich sind.

Einwirkung von Ammoniak auf Amyl-Bioxysulfocarbonat.

Neben dem Xanthamylamid entsteht aus dem Amyl-Bioxysulfocarbonat durch Einwirkung von Ammoniak noch *amylxanthons*. *Ammoniak* NH_4O, $C_{10}H_{11}O$, $2\,CS_2$ (nach der Gleichung: $2\,C_{12}H_{11}S_4O_2 + 2\,NH_3 = C_{12}H_{13}NS_2O_2 + NH_4O$, $C_{10}H_{11}O$, $2\,CS_2 + 2\,S$), welches in dem vom Xanthamylamid und Schwefel getrennten Filtrat enthalten ist und aus der Lösung in Alkohol oder in Aether in langen farblosen Prismen krystallisirt. Es verflüchtigt sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung im Wasserbad mit den Wasserdämpfen, krystallisirt aus einer kalten, im leeren Raume verdunstenden wässerigen Lösung, wird aber durch Wasser allmälig unter Bildung einer öligen Flüssigkeit zersetzt. Auch die trockenen Krystalle zersetzen sich beim Verweilen an der Luft, unter Bildung von Schwefelcyanammonium und eines gelben, vom Xanthamylamid verschie-

Einwirkung von Ammoniak auf Amyl-Bioxysulfocarbonat.

denen Oels. Das Salz läfst sich bei vorsichtigem Erwärmen sublimiren, bei rascherem wird es zersetzt und zuletzt plötzlich unter Aufbrausen und Entwickelung von Schwefelammonium zu einer trüben gelben Flüssigkeit, die an Wasser, unter Ausscheidung von Amylalkohol, Schwefelcyanammonium abgiebt. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung des Salzes eine *flüchtige*, in Wasser unlösliche, erstickend riechende ölige Säure. Die mit *Alkohol* vermischte wässerige Lösung des Salzes giebt mit alkoholischem essigs. Bleioxyd versetzt amylxanthons. Bleioxyd, welches in zarten Blättchen auskrystallisirt; durch Zersetzen des letzteren, frisch bereiteten und in Alkohol suspendirten Salzes mittelst Schwefelwasserstoffgas wurde eine sauer reagirende, alkoholisches essigs. Bleioxyd gelblich-weifs fällende Flüssigkeit erhalten, die mit Kali ein krystallinisches Salz gab.

Durch Destillation von amylxanthons. Kali mit ätherschwefels. Kali entstand schwefelkohlens. Aethyloxyd-Amyloxyd ($KO, C_{10}H_{11}O, 2\,CS_2 + KO, C_4H_5O, 2\,SO_3 = C_4H_5O, C_{10}H_{11}O, 2\,CS_2 + 2\,[KO, SO_3]$); das aus einer oberen gelben aromatischen und einer unteren farblosen Schichte bestehende Destillat gab nach mehrtägigem *Digeriren* mit concentrirtem Ammoniak *eine gelbgefärbte*, nach Amylmercaptan *riechende Mischung*, in welcher sich Xanthamylamid nicht mit Bestimmtheit nachweisen liefs. Das in ähnlicher Weise dargestellte schwefelkohlens. Methyloxyd-Amyloxyd gab aber mit trockenem Ammoniakgas erhitzt und mehrere Monate lang damit digerirt unzweifelhaft Xanthamylamid ($C_2H_3O, C_{10}H_{11}O, 2\,CS_2 + NH_3 = C_{12}H_{13}NS_2O_2 + C_2H_4S_2$).

Cetylverbindungen.

Fridau hat seine Untersuchungen über Cetylverbindungen, von welchen schon im vorhergehenden Bericht (1) nach einer früher erschienenen kurzen Notiz die Rede war,

(1) Jahresber. f. 1851, 516.

vollständiger mitgetheilt (1). — Er findet es zweckmäfsig, den Wallrath (den man vorher noch durch Auskochen mit Weingeist von anderen beigemischten Fetten gereinigt) mit so concentrirter Kalilösung, dafs diese beim Erkalten eben erstarrt, bei 110 bis 120° zu verseifen; bei höherer Temperatur verliert man an Aethal durch Bildung von Aethalsäure aus demselben, und aufserdem scheint sich dann eine leichter schmelzbare fette Säure zu bilden, welche die Aethalsäure, wenn man diese darstellen will, verunreinigt. Durch diese Seifenbildung wird die Masse breiartig und erkaltet ist sie fest und gelblichgrau. Sie wird in kochendem Wasser gelöst und vertheilt, mit Chlornatrium ausgesalzen, das Ausgeschiedene gewaschen und auf Papier getrocknet, und mit Schwefelsäure zerlegt; das hier sich ausscheidende Gemenge wird zweckmäfsig nochmals in derselben Weise mit Kali behandelt, und das dann durch die angegebenen Operationen erhaltene Product mit kochender Kalkmilch verseift, die gebildete Kalkseife getrocknet und mit starkem Weingeist ausgekocht, in welchem sich das Aethal löst, während äthals. Kalk zurückbleibt. Das aus der weingeistigen Lösung erhaltene *Aethal* besitzt die schon früher für dasselbe angegebenen Eigenschaften. Dumas' Angaben über die Cetylschwefelsäure (die Fridau übrigens nicht im reinen Zustande ausscheiden konnte) und über das Chlorcetyl fand Fridau bestätigt; letzteres scheint sich nach seiner Beobachtung bei höherer Temperatur theilweise zu zersetzen. — In ätherischer Lösung wirken Aethal, Phosphor und Jod auch beim Erwärmen nur langsam auf einander ein. Zweckmäfsiger erhält man das *Jodcetyl*, indem man zu geschmolzenem Aethal Phosphor setzt und dann Jod, unter Erhaltung der Temperatur auf 100 bis 120°, in kleinen Mengen einträgt, bis die Flüssigkeit dunkel gefärbt ist und Joddämpfe entweichen. Es

Cetylverbindungen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 457; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 365; J. pharm. [3] XXIII, 78. Ueber die Verseifung des Wallraths und das Aethal vgl. auch S. 503 f.

Cetylverbindungen.

entwickeln sich Jodwasserstoff und phosphorige Säure, und es bilden sich theils dunkle, theils rothe Körper, die mit den von Corenwinder (1) beschriebenen identisch zu sein scheinen und sich aus der erkaltenden Masse in roth-goldglänzenden Krystallen ausscheiden. Der Procefs ist beendigt, wenn bei Zusatz von noch mehr Jod zu der phosphorhaltigen Flüssigkeit diese hellroth und von den entstandenen Phosphorverbindungen undurchsichtig wird. Die vollständig erkaltete Flüssigkeit wird von diesen Verbindungen abgegossen und mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, und das Jodcetyl aus kochendem Weingeist krystallisirt. Es ist ein fester weifser Körper, $C_{32}H_{33}J$, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether; aus der Lösung in siedendem Weingeist scheidet es sich beim Erkalten in verworrenen blättrigen Krystallen ab; es schmilzt bei 22° und erstarrt zu fettigen Krystallrosen; es verbrennt unter Ausscheidung von Jod mit heller Flamme. Bei 250° tritt unter reichlicher Ausscheidung von Jod eine plötzliche Zersetzung ein; mit Dämpfen von Jod und Jodwasserstoff geht ein ölartiges Gemenge von Kohlenwasserstoffen über. Durch die Oxyde der leicht reducirbaren Metalle wird das Jodcetyl zersetzt. Quecksilberoxyd läfst sich in der Kälte mit Jodcetyl befeuchten, ohne dafs dieses verändert wird, aber gegen 200° erfolgt die Zersetzung mit explosionsartiger Heftigkeit, wobei Quecksilber, Jodverbindungen desselben und ein ölartiger Körper übergehen, und ein fester, aus Weingeist und Aether krystallisirender, bei 50° schmelzender und bei 49° erstarrender Körper zurückbleibt. Ein eben solcher blieb, mit Silberverbindungen gemengt, als Jodcetyl mit noch feuchtem Silberoxyd (trockenes zeigt keine Einwirkung) auf 100 bis 150° erwärmt wurde; bei der Analyse ergab sich, dafs es Aethal war. Bleioxyd wirkt auf Jodcetyl nur langsam ein. — In entsprechender

(1) Jahresber. f. 1850, 271.

Weise, wie das Jodcetyl, wurde auch das *Bromcetyl* $C_{32}H_{33}Br$ dargestellt (zu seiner Bereitung genügt Erwärmung auf 100°); es verhält sich dem ersteren ähnlich, schmilzt aber schon bei 15°. Cetylverbindungen.

Eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium zersetzt das Chlorcetyl beim Kochen, indem sich *Schwefelcetyl* bildet und Chlorkalium sich ausscheidet. Die oben aufschwimmende ölige Schichte wird mit kaltem Wasser abgewaschen, in kochendem Wasser wiederholt geschmolzen, und aus siedendem, erst schwächerem, dann starkem Weingeist, oder aus einer Mischung von Weingeist und Aether krystallisirt. Das so gereinigte Schwefelcetyl krystallisirt in kleinen silberglänzenden Blättchen, hat die Zusammensetzung $C_{32}H_{33}S$, löst sich leicht in Aether, weniger in siedendem und kaum in kaltem Weingeist; es schmilzt bei 57°,5 und erstarrt bei etwa 54° blätterig-strahlig. Seine weingeistige Lösung giebt mit weingeistigem einfach-essigs. Bleioxyd einen weifsen flockigen, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Niederschlag. Durch Salpetersäure wird es selbst beim Kochen nur sehr langsam verändert. — *Cetylmercaptan* (Schwefelcetyl-Schwefelwasserstoff) $C_{32}H_{34}S_2$ wurde in derselben Art wie die vorhergehende Verbindung erhalten, unter Anwendung von Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff an der Stelle von Einfach-Schwefelkalium in weingeistiger Lösung. Seine Reinigung geschieht in derselben Weise; von zugleich gebildetem Schwefelcetyl trennt man es, indem man die heifse weingeistige Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd und dann mit Wasser versetzt, das Ausgeschiedene mit Wasser auswascht und dann mit Aether behandelt, wo die Bleiverbindung des Schwefelcetyls ungelöst bleibt und das Cetylmercaptan aus der Lösung erhalten und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen ist es dem Schwefelcetyl ähnlich; es schmilzt bei 50°,5 und erstarrt unter 44° zu einer dendritenförmig verworrenen Masse. Mit Wasser gekocht entwickelt es einen schwachen eigen-

Cetylverbindungen.

thümlichen Geruch. Seine kalte weingeistige Lösung giebt mit Blei-, Platin- und Goldsalzen keine Fällung, mit weingeistigen Lösungen von Silbersalzen und Quecksilberchlorid nach einiger Zeit weifse flockige Niederschläge; Quecksilberoxyd wirkt auf das Cetylmercaptan selbst bei höherer Temperatur nicht oder nur unmerklich ein. Fridau erörtert, ob die von ihm untersuchte Verbindung nicht vielleicht Zweifach-Schwefelcetyl $C_{32}H_{33}S_2$ sei, entscheidet sich indefs dafür, sie als das Mercaptan der Cetylreihe zu betrachten.

Natrium wirkt gleich Kalium auf das Aethal ein; bei 100° beginnt eine schwache Wasserstoffentwickelung, die bei 110° lebhafter wird; bei letzterer Temperatur entsteht auf genügenden Zusatz von Natrium *Aethalnatrium*, ein gelblich-grauer Körper, der bei 100° zu schmelzen beginnt aber erst bei 110° klar geschmolzen ist, durch kochendes Wasser nicht verändert wird, aber auf Zusatz von Salzsäure Aethal giebt. Mit jodwasserstoffs. Anilin zerlegt sich das Aethalnatrium bei etwa 120° rasch, unter Bildung von Jodnatrium und einem Körper, der weniger schmelzbar und in Weingeist löslicher ist, als Aethal. — Bei Behandlung des Aethalnatriums mit Jodcetyl bei 110° scheidet sich bald Jodnatrium aus und *Cetyloxyd* bildet sich, welches durch Lösen in Aether und Auskochen mit Wasser gereinigt wird. Es krystallisirt aus Aether und Weingeist in glänzenden Blättchen, schmilzt nahe bei 55° und erstarrt zwischen 53 und 54° zu einer grofsstrahligen Masse. Die Zusammensetzung ist $C_{32}H_{33}O$ oder $C_{64}H_{66}O_2$. Salpetersäure und Salzsäure wirken auch beim Kochen nicht darauf ein; concentrirte Schwefelsäure wirkt zersetzend. Bei 180° bräunt sich das Cetyloxyd unter Entwickelung eines schwachen fettigen Geruchs, gegen 300° destillirt es unverändert über.

Bei dem Erwärmen von Aethal und einer gleichen Gewichtsmenge zweifach-chroms. Kali mit verdünnter Schwefelsäure tritt, sowie das Aethal geschmolzen ist, lebhafte

Einwirkung ein; die Masse schwärzt sich und schäumt zuerst stark. War die anfänglich angewendete Temparatur nicht zu hoch und die Schwefelsäure nicht zu concentrirt (in welchen Fällen eine dunkle harzige Masse entsteht), so erhält man eine Fettmasse, die nach dem Auskochen mit Wasser, Umkrystallisiren aus schwächerem und dann stärkerem Weingeist, aus einer Mischung von Aether und Weingeist und dann aus siedendem Weingeist das *Cetyl-Aldehyd* giebt, welches sich nur schwierig rein darstellen läfst. Es schmilzt bei 52° und erstarrt bei 50° strahlig. Bei 160° bräunt es sich; es scheint sehr schwer flüchtig zu sein. Seine Zusammensetzung ist $C_{32}H_{32}O_2$. Verbindungen desselben mit Ammoniak oder Anilin liefsen sich nicht darstellen. Cetylverbindungen.

Jodcetyl wird durch wässeriges Ammoniak, oder in ätherischer oder weingeistiger Lösung durch trockenes Ammoniakgas nicht verändert. Wird Ammoniakgas durch auf 150° erhitztes Jodcetyl geleitet, so scheidet sich, namentlich bei Steigerung der Temperatur auf etwa 180°, allmälig Jodammonium ab und *Tricetylamin* $C_{96}H_{99}N$ (Ammoniak, worin 3 H durch 3 $C_{32}H_{33}$ vertreten sind) bildet sich, welches wie die vorhergehenden Verbindungen gereinigt wird. Es krystallisirt aus der Lösung in siedendem Weingeist in feinen weifsen Nadeln, schmilzt bei 39° und erstarrt bei 33° langsam zu einer porösen krystallinischen Masse. Mit Säuren bildet es Verbindungen, die in Aether und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind (1). Das salzs. Salz krystallisirt aus der Lösung in heifsem Weingeist in glänzenden Nadeln, die schwerer schmelzbar aber leichter löslich als die reine Base sind, und deren Lösung mit weingeistigem Platinchlorid einen isabellgelben, fast pulverigen Niederschlag $C_{96}H_{99}N, HCl + PtCl_2$ giebt. Basen, in welchen weniger Wasserstoff des Ammoniaks durch Cetyl ersetzt wäre, wurden nicht erhalten. — Anilin

(1) Irrthümlich hatte Fridau früher angegeben, das Tricetylamin verhalte sich indifferent.

Cetylverbindungen.

wirkt auf Jodcetyl schon bei niedrigerer Temperatur und rascher ein; bei überschüssigem Jodcetyl entstehen Cetylophenylamin und Dicetylophenylamin, bei überschüssigem Anilin nur die erstere Base. Aus Jodcetyl mit etwas mehr als einem Aequivalent Anilin scheiden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen, schneller im Wasserbad, Krystalle von jodwasserstoffs. Anilin ab; das Anilinsalz wird durch Aether und Wasser abgeschieden und das entstandene *Cetylophenylamin* durch Umwandlung in salzs. Salz, Zerlegung desselben mittelst Kali und Umkrystallisiren der Base aus siedendem Weingeist gereinigt. Es ist $C_{44}H_{39}N = C_{12}H_5, C_{32}H_{33}, H, N$. Es krystallisirt in silberglänzenden Schuppen, die bei 42° schmelzen und bei 28° zu einer gelblich-weifsen, aus Krystallrosen gefügten Masse erstarren; es löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und in Weingeist, fällt die Metallsalze nicht und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Das salzs. und das salpeters. Salz krystallisiren in weifsen Nadeln; letzteres zersetzt sich leicht. Das oxals. Salz bildet weifse verworrene Nadeln; das schwefels. Salz ist das löslichste. Weingeistige Lösungen des salzs. Salzes und von Platinchlorid geben erst bei Zusatz von Wasser einen Niederschlag, röthlichgelbe krystallinische Flocken $C_{44}H_{39}N, HCl + PtCl_2$. — Mit einem Aequivalent Jodcetyl giebt diese Base bei etwa 110° rasch jodwasserstoffs. *Dicetylophenylamin.* Die Reinigung dieses Salzes und der darin enthaltenen Base ist schwierig; letztere ist dem Cetylophenylamin ähnlich, aber leichter schmelzbar und selbst in siedendem Weingeist schwerlöslich. Ihr salzs. Salz ist körnig; die Lösung desselben giebt mit Platinchlorid einen weifslichen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus Weingeist sich zersetzt, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann und dann $C_{76}H_{71}N, HCl + PtCl_2$ ist. Die Base selbst ist $C_{12}H_5, C_{32}H_{33}, C_{32}H_{33}, N$.

Fridau knüpft an die Mittheilung dieser Resultate noch Betrachtungen darüber, wie die Eigenschaften bei

entfernteren Gliedern derselben Reihen, Methylverbindungen z. B. verglichen mit Cetylverbindungen, verschieden sind; wir müssen in Beziehung hierauf auf die Abhandlung verweisen.

Flüchtige Oele.

Zeller (1) hat seine früheren Untersuchungen über ätherische Oele (2) fortgesetzt.

Verbindungen mit zweifachschwefligs. Alkalien.

Bertagnini hatte früher (3) gefunden, dafs die aus dem Bittermandelöl durch Substitution sich ableitende Nitroverbindung $C_{14}H_5(NO_4)O_2$ sich mit schwefligs. Ammoniak zu einer krystallisirbaren Verbindung vereinigen kann. Er hat jetzt (4) untersucht, inwiefern das Bittermandelöl selbst und andere flüchtige Oele mit schwefligs. Alkalien Verbindungen eingehen, und gefunden, dafs dies mit allen solchen flüchtigen Oelen der Fall ist, deren chemischer Charakter dem des Aldehyds analog ist, namentlich in so fern, dafs sie durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eine Säure übergehen; andere flüchtige Oele und diesen ähnliche Substanzen bilden hingegen solche Verbindungen nicht. Hinsichtlich des gewöhnlichen Aldehyds erinnert Bertagnini an die von Redtenbacher (5) aus Aldehyd-Ammoniak und schwefliger Säure erhaltene Verbindung als hierher gehörig. Die von Bertagnini zur Darstellung dieser Verbindungen verwendeten schwefligs. Alkalien waren mit einem Ueberschufs von schwefliger Säure gesättigt, und die angewendeten Lösungen zeigten 27 bis 30° Baumé. Mit den schwefligs. Salzen der Erden und den Salzen anderer Säuren liefsen sich solche Verbindungen nicht darstellen. — Die Verbindungen der aldehydartigen

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 13. 72. 142. 220. 279. 347; XXV, 10. 84. 137. — (2) Jahresber. f. 1849, 432; f. 1851, 517. — (3) Jahresber. f. 1851, 520. — (4) Aus den Annali dell' Università Toskana, III in Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 179. 268; Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXV, 800; J. pr. Chem. LVIII, 222; Pharm. Centr. 1853, 57; Chem. Soc. Qu. J. V, 317. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 919.

Verbindungen flüchtiger Oele mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

flüchtigen Oele mit den zweifach-schwefligs. Alkalien bilden sich meist schon in der Kälte und rasch, und scheiden sich meist krystallinisch aus. Sie sind leichtlöslich in Wasser (Gegenwart von schwefligs. Alkali vermindert die Löslichkeit), und das darin enthaltene flüchtige Oel scheidet sich beim Kochen der Lösung (rascher bei Zusatz einer Säure) ab; diese Abscheidung tritt auch ein bei Zusatz von Alkali in der Kälte, oder bei Einwirkung oxydirender Mittel, welche die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandeln. Für sich erhitzt entwickeln sie schweflige Säure und das flüchtige Oel, und schwefligs. Salz bleibt zurück, welches dann zu schwefels. wird. — *Bittermandelöl* zeigt mit trockener schwefliger Säure keine Einwirkung; bei Gegenwart von etwas Wasser löst es sich allmälig auf, aber aus der Flüssigkeit kann keine krystallisirte Verbindung erhalten werden, und beim Erwärmen scheidet sich unter Entwickelung der schwefligen Säure das Bittermandelöl wieder aus. Bei Zusatz von 3 bis 4 Volumen der Lösung von zweifach-schwefligs. Natron zu 1 Vol. Bittermandelöl und Schütteln bildet sich bald eine krystallinische Masse; man reinigt die Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50 procentigem Weingeist. Sie bildet kleine weifse Prismen $NaO, 2\ SO_2 + C_{14}H_6O_2 + 2\ HO$, die sich, namentlich in verschlossenen Gefäfsen, lange erhalten. Bertagnini empfiehlt, die Bildung dieser Verbindung zur Reinigung des rohen Bittermandelöls zu benutzen, indem man die mit diesem dargestellte Verbindung von der Mutterlauge (die fast alle vorhandene Blausäure und Benzoësäure enthält) trennt, sie auf einem porösen Stein trocknet, in einem Verdrängungsapparat mit kaltem Weingeist (in kaltem gewöhnlichem Weingeist ist sie unlöslich) auswascht, sie dann nach abermaligem Trocknen in möglichst wenig kaltem Wasser löst, und durch Zusatz von concentrirtem wässerigem kohlens. Kali das reine Bittermandelöl ausscheidet. In entsprechender Weise erhält man eine krystallisirbare Verbindung von Bittermandelöl mit zweifach-schwefligs. Kali

von ähnlichen Eigenschaften. Bittermandelöl löst sich zwar in wässerigem zweifach-schwefligs. Ammoniak unter Wärmeentwicklung, aber es gelang nicht, die entstehende Verbindung krystallisirt zu erhalten; Bertagnini glaubt, dafs diese Verbindung bei einem gewissen Concentrationsgrad Bittermandelöl in jedem Verhältnifs auflösen könne; die Lösung trübt sich in Berührung mit überschüssigem Ammoniak und nach einiger Zeit scheidet sich Hydrobenzamid ab. — *Nitrobenzoylwasserstoff* löst sich in kaltem Wasser leicht bei Gegenwart von schwefligs. Ammoniak, reichlicher beim Erwärmen, und beim Abkühlen scheidet sich eine krystallinische Verbindung aus, die aus siedendem Weingeist umkrystallisirt kleine farblose durchsichtige Prismen darstellt; diese sind $NH_4O, 2\,SO_2 + C_{14}H_5(NO_4)O_2 + 2\,HO$, schmecken bitter und schweflig, bleiben an der Luft unzersetzt, nehmen jedoch eine schwach-violette Färbung an. Die eben so darzustellende Natronverbindung erhält man als glänzende gelbe Blätter, die man aus wenig siedendem Wasser umkrystallisiren kann; sie sind dann beinahe farblos, $NaO, 2\,SO_2 + C_{14}H_5(NO_4)O_2 + 11\,HO$; 10 HO entweichen bei 70 bis 75°; zwischen 90 und 100° tritt Zersetzung der Verbindung ein. — *Salicylwasserstoff* (*salicylige Säure*) giebt in derselben Weise krystallisirbare Verbindungen. Die Kaliverbindung erhält man am leichtesten, indem man das s. g. salicyligs. Kali in der Kälte in gewöhnlichem Weingeist löst, und in die auf 40 bis 50° erwärmte gelbe Lösung schweflige Säure bis zur Entfärbung einleitet, wo sich dann bei ruhigem Stehen bald zarte kugelförmig gruppirte weifse Nadeln abscheiden, welche $KO, 2\,SO_2 + C_{14}H_6O_4 + HO$ sind und schwach nach Salicylwasserstoff riechen. Die Verbindung mit zweifach-schwefligs. Natron bildet schöne glänzende Krystalle; die Verbindung mit zweifachschwefligs. Ammoniak krystallisirt in glänzenden schwachgelblichen Nadeln, die an der Luft zu einer gelben zähen Substanz werden. Auch die Substitutionsproducte des Salicylwasserstoffs, das Chlorsalicyl, Bromsalicyl und Nitro-

Verbindungen flüchtiger Oele mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

Verbindungen flüchtiger Oele mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

salicid, geben mit zweifach-schwefligs. Alkalien solche Verbindungen. — *Anisylwasserstoff (anisylige Säure)* bildet beim Schütteln mit wässerigem zweifach-schwefligs. Natron eine erst butterartige und dann krystallinische Masse; die aus siedendem Weingeist umkrystallisirte Verbindung (bei dem Umkrystallisiren aus Wasser und aus Weingeist tritt theilweise Zersetzung ein) $NaO, 2\,SO_2 + C_{16}H_8O_4 + HO$ zeigt sich in zarten weifsen Blättchen; sie wird in wässeriger Lösung schon bei gelinder Erwärmung zersetzt (weniger leicht bei Gegenwart von etwas schwefligs. Natron); durch Ammoniakflüssigkeit wird sie gelöst, und Anishydramid gebildet. Man kann diese Verbindung auch erhalten, indem man direct die schwere röthliche Flüssigkeit, die bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf käufliches Anisöl entsteht, mit verdünntem schwefligs. Natron in der Wärme digerirt, wo sie beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden kann. Mit den zweifach-schwefligs. Salzen von Kali und von Ammoniak bildet der Anisylwasserstoff ähnliche krystallisirbare Verbindungen. — Die verschiedenen Arten käuflichen Zimmtöls geben mit schwefligs. Alkalien feste Producte, wegen ihres Gehalts an *Cinnamylwasserstoff*. Die mit zweifach-schwefligs. Kali gebildete Verbindung trennt man von der Flüssigkeit, befreit sie durch Waschen mit Weingeist von dem in dem Zimmtöl neben Cinnamylwasserstoff enthaltenen Kohlenwasserstoff, und reinigt sie vollends durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist, aus welchem sie sich in fast geruchlosen, silberglänzenden Schuppen abscheidet. Bertagnini benutzt diese Verbindung zur Darstellung reinen Cinnamylwasserstoffs (der sich daraus durch verdünnte Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung ausscheiden läfst) aus dem Zimmtöl; die sonst noch darin enthaltenen Substanzen sind in dem Weingeist gelöst, mit welchem die Verbindung gewaschen wurde. Auf schwefligs. Natron wirkt das Zimmtöl unter Wärmeentwickelung ein, und es bildet sich eine faserig-krystallinische

Masse, die aber nach einiger Zeit von selbst wieder flüssig wird. Ueber diese Cinnamylwasserstoff-Verbindungen, wie auch die mit schwefligs. Ammoniak entstehende krystallinische, will Bertagnini später Genaueres mittheilen. — *Cuminol (Cumylwasserstoff)* bildet gleichfalls solche Verbindungen. Wird Kümmelöl mit nicht allzu concentrirtem schwefligs. Kali gelinde erwärmt, so löst sich der gröfste Theil des darin enthaltenen Cuminols, und scheidet sich beim Erkalten in einer in glänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung ab; das aufserdem im Kümmelöl enthaltene Cymol kann durch wiederholte Behandlung mit schwefligs. Kali von allem Cuminol befreit werden. Die in Blättchen krystallisirte Verbindung von Cuminol und zweifach-schwefligs. Kali läfst sich in Wasser nicht ohne Zersetzung lösen, aufser wenn noch etwas schwefligs. Salz zugegen ist. Mit schwefligs. Natron wird in gleicher Weise eine durch Umkrystallisiren aus siedendem sehr verdünntem Weingeist zu reinigende Verbindung $NaO, 2\,SO_2 + C_{20}H_{12}O_2 + 3\,HO$ erhalten, welche in weifsen geruchlosen Nadeln krystallisirt und bei längerem Aufbewahren sich gelblich färbt. Auch die Verbindung des Cuminols mit zweifach-schwefligs. Ammoniak krystallisirt nadelförmig. — Das *Oenanthol (Oenanthyl-Aldehyd)* bildet solche Verbindungen durch directe Einwirkung der Lösung von zweifach-schwefligs. Alkalien, oder auch durch die Einwirkung von schwefligs. Gas auf das in weingeistigem Kali, Natron oder Ammoniak gelöste Oenanthol. Namentlich die Natronverbindung krystallisirt leicht. Zu ihrer Darstellung schüttelt man in der Kälte das rohe Product von der Destillation des Ricinusöls mit concentrirtem wässerigem zweifach-schwefligs. Natron, wo sich sogleich eine krystallinische Masse ausscheidet, oder man löst jenes Product in der erwärmten verdünnteren Lösung des schwefligs. Salzes, wo die Verbindung beim Erkalten auskrystallisirt; die auf die eine oder die andere Art erhaltene Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist, Aus-

Verbindungen flüchtiger Oele mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

Verbindungen flüchtiger Oele mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; sie bildet glänzende Blättchen, $NaO, 2\,SO_2 + C_{14}H_{14}O_2 + 3\,HO$, deren wässerige Lösung mit Baryt-, Bleioxyd- und Silberoxydsalzen Niederschläge giebt, die Oenanthol in chemischer Verbindung enthalten. Bertagnini giebt den Rath, behufs der Darstellung von reinem Oenanthol diese Verbindung aus dem (vorher mit einer Lösung von kohlens. Kali geschüttelten und durch Erhitzung bis zum Sieden wieder ausgeschiedenen) Destillationsproduct des Ricinusöls zu bereiten und sie durch Lösen in warmem, mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetztem Wasser zu zerlegen. Diese Verbindung eignet sich gleicher Weise zur Erkennung des Oenanthols, wenn es mit anderen Substanzen gemengt ist; Bertagnini erkannte z. B. auf diese Art, dafs das Umwandlungsproduct des Ricinusöls durch salpetrige Säure, das Palmin, bei der Destillation Oenanthol giebt. Die Verbindung von Oenanthol mit zweifach-schwefligs. Kali krystallisirt in kleinen Nadeln; die Ammoniakverbindung war bereits durch Tilley (1) dargestellt worden, ist weniger deutlich krystallinisch und in Wasser wenig löslich. — Das *Rautenöl*, welches das Aldehyd der Caprinsäure (Caprinyl-Aldehyd) ist (2), bildet beim Schütteln mit zweifach-schwefligs. Ammoniak zuerst eine Art Emulsion, und dann scheidet sich eine butterartige, allmälig fest werdende und getrocknet wachsartig aussehende Masse aus, die aus warmem Weingeist umkrystallisirt durchsichtige glänzende Schuppen (3) giebt, $NH_4O, 2\,SO_2 + C_{20}H_{20}O_2 + 3\,HO$. Auch mit zweifach-schwefligs. Kali und Natron giebt das Rautenöl in Blättchen oder Schuppen krystallisirende Verbindungen. — Bertagnini bespricht noch, dafs sich diese Verbindungen, aufser nach der durch die im Vorstehenden gegebenen Formeln ausgedrückten Anschauungsweise, auch betrachten lassen als Salze ge-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 567. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 720. — (3) Wohl dieselbe Verbindung, welche R. Wagner (Jahresber. f. 1851, 518) erhielt.

paarter Säuren, welche aus schwefliger Säure und aldehydartigen Körpern bestehen.

Einwirkung von Chlorkalk, Chlor u. a. auf flüchtige Oele.

Chautard (1) hat an die von ihm schon früher (2) beschriebene Bildung von Chloroform bei Einwirkung von Chlorkalk auf Terpentinöl und ähnliche Oele erinnert, und angegeben, dafs sich namentlich Pfeffermünzöl, Wachholderöl, Copaivaöl, Lavendelöl, Citronenöl, Thymianöl, Rautenöl, Sadebaumöl, Sternanisöl, Esdragonöl, Rosmarinöl und Bergamotöl ebenso verhalten. — Werden 100 Salzsäure, 25 Braunstein und 6 Terpentinöl in einem Destillationsapparat bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so erhält man nach ihm eine zähe gelbe Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser, schwach aromatisch riecht, und bei der Destillation sich unter Entwickelung salzs. Dämpfe und dunkler Färbung zersetzt; Chautard betrachtet sie als identisch mit der von Deville (3) erhaltenen Verbindung $C_{20}H_{12}Cl_4$. — Dem Chlorkalk entsprechend wirke der Bromkalk auf das Terpentinöl und andere flüchtige Oele ein, unter Bildung von Bromoform.

Terpentinöl.

Von dem Terpentinöl war bisher die Chlorwasserstoffverbindung $C_{20}H_{16}$, HCl, von dem isomeren Citronenöl die Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl dargestellt worden. Nach Berthelot (4) erhält man aus Terpentinöl eine krystallisirte Verbindung von letzterer Zusammensetzung und allen Eigenschaften des mittelst Citronenöls bereiteten Präparats, wenn man einen Monat lang eine Schichte Terpentinöl mit der

(1) Compt. rend. XXXIV, 485; J. pr. Chem. LVI, 238; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 328. — (2) Jahresber. f. 1851, 501. — (3) Ann. ch. phys. [2] LXXV, 37; Berzelius' Jahresber. XXI, 340 f. — (4) Compt. rend. XXXV, 736; Instit. 1852, 369; J. pr. Chem. LVIII, 224; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 350; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 223. Am letzteren Ort giebt Berthelot an, bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Citronenöl bilde sich neben der Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2HCl auch etwas von der Verbindung $C_{20}H_{16}$, HCl mit allen Eigenschaften der so zusammengesetzten, aus Terpentinöl entstehenden Verbindung; die letztere bilde sich sehr bald bei Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Camphen.

Terpentinöl. stärksten wässerigen Salzsäure in Berührung läfst, oder auch durch Sättigen einer Auflösung von Terpentinöl in Alkohol, Aether oder Essigsäure mit Chlorwasserstoffgas, in welchem letzteren Fall eine flüssige Substanz entsteht, die an der Luft innerhalb einiger Stunden zu Krystallen wird. Diese flüssige Substanz betrachtet Berthelot als eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen, $C_{20}H_{16}, 2HCl + 2(C_{20}H_{16}, HCl)$. — Er ist der Ansicht, das Terpentinöl verbinde sich mit um so mehr Chlorwasserstoff, je mehr die Einwirkung des letzteren verlangsamt werde.

Berthelot (1) hat ferner die Einwirkung von Hitze, Säuren, verschiedenen Chlormetallen u. a. auf Terpentinöl und auf das s. g. Terpentinölhydrat untersucht. — Dem über die Veränderung des Terpentinöls durch verschiedene Agentien, namentlich Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoff, bereits Bekannten fügt er noch folgende Angaben hinzu. 100 Gewichtstheile Terpentinöl absorbiren bei 20° 6 bis 8 Gewichtstheile Fluorborongas unter Röthung, Annahme des Geruchs nach Tereben und Verdickung, und Wärmeentwickelung; wird 1 Vol. Terpentinöl mit 2 Vol. Fluorborongas zusammengebracht, so treten diese Erscheinungen unter so beträchtlicher Wärmeentwickelung ein, dafs die ganze Masse des Oels ins Sieden kommt. Die verdickte Masse zeigt Dichroïsmus, dreht die Polarisationsebene des Lichts nicht mehr und verflüchtigt sich erst bei 300° und darüber. — Bei 100° wandeln die schwachen Mineralsäuren (wie Borsäure), die organischen Säuren (z. B. Oxalsäure, Citronsäure, Essigsäure, Weinsäure) und das Chlorzink, welche Körper sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur auf das Terpentinöl nicht einwirken, dasselbe zu damit isomeren Substanzen um, welche die Polarisationsebene des Lichtes in anderer Weise ablenken, als das ursprüngliche Terpentinöl, und mit Chlorwasserstoff gar nicht oder langsamer eine feste Ver-

(1) In der S. 559 angef. Abhandl.

bindung bilden. Der Erfolg der Einwirkung war hinsichtlich der Art und der Intensität bei Anwendung der verschiedenen Substanzen verschieden; bei allen Versuchen wurde das Terpentinöl mit der anderen Substanz in verschlossenen Gefäfsen erwärmt. Berthelot nimmt an, dafs die hier erhaltenen Resultate auf Contactwirkung beruhen, da die angewendeten Säuren oder das Chlorzink während der ganzen Operation sich mit dem Terpentinöl nicht vereinigen (bei Anwendung des Chlorzinks wurde etwas Wasserstoff frei, welche Erscheinung Berthelot indefs nicht als wesentlich betrachtet). — Bis gegen 240° schien keine andere Substanz auf das Terpentinöl Einwirkung auszuüben. Bei 240 bis 250° beginnt das Terpentinöl sich langsam isomerisch umzuwandeln und sein Rotationsvermögen ein anderes zu werden; auf die Resultate dieser Umwandlung will Berthelot später zurückkommen. Die Gegenwart von Wasser, Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorammonium oder Fluorcalcium, welche alle in Terpentinöl bei jeder Temperatur unlöslich sind, beschleunigt die Umwandlung sehr deutlich; die von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorbaryum nur sehr wenig. Terpentinöl.

Das Terpentinölhydrat (Terpin), welches durch Einwirkung von Säuren in der Wärme zu Wasser und Terpinol zerfällt (1), erleidet dieselbe Umwandlung bei Gegenwart von Chlorzink schon bei 100°, für sich bei einer über 200° liegenden Temperatur, bei Gegenwart von Chlorcalcium, Chlorstrontium, Fluorcalcium oder Chlorammonium bei 160 bis 180° (bei der letzteren Temperatur schienen Wasser, Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorbaryum ohne Einwirkung zu sein). Es kann sogar unter diesen Umständen noch mehr Wasser austreten, als behufs der Bildung von Terpinol aus dem Terpentinölhydrat nöthig ist.

Hinsichtlich der Einwirkung von Chlorkalk, Chlor, Bromkalk auf Terpentinöl vgl. S. 621.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 726.

Coriianderöl. Kawalier (1) hat das Corianderöl untersucht. Das bei Destillation der zerstofsenen Früchte von *Coriandrum sativum* mit Wasser übergehende Oel war bei Einer Darstellung blafsgelblich, stark nach Coriander riechend und schmeckend, von 0,871 spec. Gew. bei 14° und 150° Siedepunkt. Die Zusammensetzung des mit Chlorcalcium getrockneten und dann rectificirten Oels, wie auch des in einer Kohlensäureatmosphäre schon vor dem Sieden abdunstenden drückt Kawalier aus durch $C_{10}H_9O = C_{10}H_8, HO$, und betrachtet dasselbe als das Hydrat eines dem Terpentinöl isomeren Oels; eine der der Formel $C_{10}H_8$ entsprechende Zusammensetzung zeigte das durch wiederholte Destillation des Corianderöls über wasserfreie Phosphorsäure erhaltene, gelbliche, widerlich riechende Destillat. Beim Einleiten von salzs. Gas in mit Eis abgekühltes Corianderöl bildete sich keine krystallisirbare Verbindung; dem mit sodahaltigem Wasser gewaschenen und über Chlorcalcium getrockneten Einwirkungsproduct giebt Kawalier die Formel $C_{40}H_{35}Cl_2O = (C_{20}H_{16}, HO, HCl) + (C_{20}H_{16}, HCl)$. — Bei einer andern Darstellung wurde ein dem vorhergehenden ähnliches Oel erhalten; die Zusammensetzung des aus demselben vor dem Sieden Abdunstenden drückt Kawalier aus durch die Formel $C_{80}H_{66}O_2 = 4\ (C_{20}H_{16}) + 2\ HO = 2\ (C_{20}H_{16}) + 2\ (C_{20}H_{16}, HO)$.

Ingweröl. Papousek (2) untersuchte das bei der Destillation des Ingwers mit Wasser übergehende Oel. Es war gelb, intensiv nach Ingwer riechend, brennend und gewürzhaft schmeckend, bei 246° siedend, von 0,893 spec. Gew. Dem nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium bei 150° daraus abdunstenden farblosen Oel giebt Papousek die Formel $C_{80}H_{69}O_5 = C_{80}H_{64}, 5\ HO$, und betrachtet es als ein Ge-

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 313; J. pr. Chem. LVIII, 226; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 351; Pharm. Centr. 1852, 746; J. pharm. [3] XXIII, 479. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 315; J. pr. Chem. LVIII, 228; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 352; Pharm. Centr. 1852, 766; J. pharm. [3] XXIII, 465.

menge von Hydraten eines dem Terpentinöl isomeren Oels; bei stärkerem Erhitzen färbte sich das Oel dunkler und Wasser bildete sich. Durch wiederholte Destillation des rohen Oels über wasserfreie Phosphorsäure wurde eine gelbliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_8$ erhalten. Rohes Ingweröl wurde durch eingeleitetes salzs. Gas auch bei guter Abkühlung gebräunt; dem mit Wasser gewaschenen, mit Wasser destillirten und mittelst Chlorcalcium getrockneten Product giebt Papousek die Formel $C_{80}H_{67}Cl_3 = 3\,(C_{20}H_{16},\ ClH) + C_{20}H_{16}$; der Chlorgehalt wurde indefs nicht direct bestimmt. Ingweröl.

Nach Redwood (1) läfst sich die Verfälschung des Bittermandelöls mit Weingeist nicht wohl durch das spec. Gew., gut aber mittelst Salpetersäure erkennen. Reines Bittermandelöl zeigt mit dem 2fachen Volume Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. gemischt ruhige Einwirkung, während bei Gehalt des Oels an 8 bis 10 pC. Weingeist sich bald unter heftigem Aufbrausen rothe Dämpfe entwickeln. In derselben Weise läfst sich mittelst Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. noch eine Beimengung von 2 bis 3 pC. Weingeist im Bittermandelöl erkennen. Bittermandelöl und davon sich Ableitendes.

Laurent hatte früher (2) unter der Bezeichnung *Hydrure de sulfazobenzoyle* eine bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl sich bildende Substanz beschrieben, deren Zusammensetzung er als durch die Formel $C_{126}H_{54}N_2S_{12}$ ausgedrückt betrachtete. Nach einer neuen Bestimmung des Gehalts an Stickstoff giebt Laurent (3) dieser Verbindung die Formel $C_{42}H_{19}NS_4$ und erklärt sie für das Product von zwei auf einander folgenden Reactionen:

$$C_{14}H_6O_2 + 2\,HS = C_{14}H_6S_2 + 2\,HO;$$
$$3\,C_{14}H_6S_2 + NH_3 = C_{42}H_{19}NS_4 + 2\,HS.$$

(1) Pharm. J. Trans. XI, 486; Pharm. Centr. 1852, 495. — (2) Instit. 1840, 362; Berzelius' Jahresber. XXI, 359. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 342.

Er vergleicht die Bildung dieser Verbindung der des Thialdins, und schlägt defshalb für die erstere die Bezeichnung *Thiobenzaldin* vor.

Zimmtöl. Mittheilungen über einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich aus einer Auflösung von Jod und Jodkalium in Zimmtwasser absonderte, machte Oswald (1).

Nelkenöl. G. van Hees (2) erhielt im Mittel mehrerer, meist mit Amboïna-Nelken angestellter Versuche von 1 Pfund Nelken $2\frac{7}{9}$ Unzen Oel, vom mittleren spec. Gew. 1,0375. $\frac{1}{4}$ Centner *Stipit. Caryophyll.* gab nur 16 Unzen Oel von 1,049 spec. Gew. und in Geruch und Farbe vom ächten Oel abweichend.

Furfurol. Nach Babo (3) bewirkt Chlorzink ebenso wie Schwefelsäure oder Salzsäure die Bildung von Furfurol aus Kleie, und giebt ersteres eine reichlichere Ausbeute, da es auf das Furfurol weniger leicht zersetzend einwirkt. Er empfiehlt, Kleie und Chlorzink (im Verhältnifs 3 bis $2\frac{1}{2}$ zu 1) in so concentrirter Lösung, dafs eine feuchte, sich ballende Masse entsteht, zu destilliren, wo zuerst Wasser, dann Furfurol, später Salzsäure und eine feste Fettmasse (ein Gemenge von Margarinsäure mit einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs) übergehen. Das durch Leinwand geseihte Destillat wird mit Kali neutralisirt und mit Kochsalz gesättigt rectificirt, und das vom zugleich übergegangenen Wasser getrennte Furfurol über Chlorcalcium getrocknet und nochmals rectificirt; in dem abgeschiedenen Wasser ist noch etwas Furfurol enthalten, welches in Furfuramid verwandelt und in dieser Form zu Gute gemacht werden kann. 6 Pfund Kleie lieferten so 1 bis 2 Unzen und mehr Furfurol; stärkmehlreichere Kleie gab weniger; reines Stärkmehl und Pectin gaben auch mit Chlorzink kein Furfurol. Beim Erhitzen von Kleie mit Chlorcalcium bildete sich kein

(1) Arch. Pharm. [2] LXX, 149; Pharm. Centr. 1852, 924. — (2) Arch. Pharm. [2] LXIX, 41; Pharm. Centr. 1852, 271. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 100.

Furfurol; doch hält es Babo für wahrscheinlich, dafs beim Erhitzen unter höherem Druck es sich doch bilde.

Zinin (1) theilt mit, dafs das *Azobenzid* (2) sich leicht in Benzidin (3) verwandelt, wenn man seine weingeistige Lösung mit schwefliger Säure behandelt; es schlägt sich dabei sogleich das schwefels. Salz dieser Base nieder. Das *Azoxybenzid* (4) verwandelt sich leicht in Benzidin bei der Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit reducirenden Mitteln. Benzol; daraus sich Ableitendes.

Versuche über das Verhalten des flüchtigen Senföls zu organischen Basen sind von Zinin und von Hinterberger angestellt worden. Senföl.

Zinin (5) erhielt bei der Untersuchung der Einwirkung des Naphtalidins und des Anilins Verbindungen, die nicht basischer Natur zu sein scheinen. — Auf Zusatz von Senföl zu weingeistiger Lösung von Naphtalidin (am besten aus 1 Th. Naphtalidin auf 8 Th. 90procentigen Weingeists) scheiden sich nach einiger Zeit weifse flachnadelige, zu Halbkugeln strahlenförmig gruppirte Krystalle aus, welche $C_{28}H_{14}N_2S_2 = C_{20}H_9N + C_8H_5NS_2$ sind. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, löslicher in siedendem starkem Weingeist, schwerlöslich in Aether; bei 130° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die zu einer weifsen körnig-krystallinischen Masse erstarrt; bei vorsichtiger Destillation geht ein grofser Theil der Verbindung unzersetzt als farbloses oder schwachgefärbtes Oel über, welches erst nach längerer Zeit körnig-krystallinisch erstarrt. Aus der mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten weingeistigen Lösung krystallisirt die Verbindung unverändert; in heifser concentrirter Salzsäure löst sie sich nicht reichlicher

(1) Petersb. Acad. Bull. X, 348; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 328; J. pr. Chem. LVII, 177; Pharm. Centr. 1852, 703. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 442. — (3) Vgl. J. pr. Chem. XXXV, 93; Berzelius' Jahresber. XXVI, 593 f. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 442. — (5) Petersb. Acad. Bull. X, 346; J. pr. Chem. LVII, 173; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 346; Pharm. Centr. 1852, 689; Chem. Gaz. 1852, 441.

Senföl. als in Wasser. Durch Salpetersäure wird sie beim Erwärmen zuerst ohne Färbung gelöst, bald aber unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt, und Wasser scheidet dann aus der Flüssigkeit ein gelbes Harz (wenn die saure Lösung bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe gekocht worden war, ein orangegelbes Pulver). Bleioxydhydrat entzieht der Verbindung den Schwefelgehalt; aus der heifsen weingeistigen Lösung des entstehenden Products krystallisirt feinkörnig ein weifser seideglänzender Körper, und aus der rückständigen Lösung scheidet Wasser eine geringe Menge einer salbenartigen Substanz aus. — Bei Mischung äquivalenter Gewichtsmengen von Senföl und Anilin in weingeistiger Lösung (1 Th. Anilin auf 4 Th. 90procentigen Weingeist) tritt bald Erwärmung ein, der Geruch des Senföls wird kaum bemerkbar, und beim Abkühlen scheiden sich feine blättrige Krystalle aus; bei Anwendung verdünnterer Anilinlösung werden die Krystalle, vier- und sechsseitige Tafeln, gröfser. Diese Verbindung ist $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_{12}H_7N + C_8H_5NS_2$. Sie ist geschmacklos, geruchlos und farblos, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist und in Aether; sie schmilzt bei 95° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die strahlig-krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen bis zum Kochen entwickelt sich ein lauchartiger Geruch und die Flüssigkeit bleibt dann beim Abkühlen lange zähe; bei der Destillation geht ein lauchartig riechendes, nicht erstarrendes Oel über. Aus der Lösung der Verbindung in erwärmter concentrirter Salzsäure wird sie durch Wasser unverändert abgeschieden; aus weingeistiger, mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzter Lösung krystallisirt sie unverändert. Kalte Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wirkt nicht darauf ein; beim Erwärmen erfolgt Lösung und dann heftige Einwirkung, und aus der gelben Flüssigkeit wird nun durch Wasser eine gelbe harzige Substanz gefällt. Bleioxydhydrat entzieht der Verbindung den Schwefelgehalt; aus der weingeistigen, mit Wasser bis zur selbst beim Kochen dauern-

den Trübung versetzten Lösung des Products scheiden sich beim Erkalten seideglänzende Nadeln aus, und aus der davon getrennten Flüssigkeit fällt Wasser einen zähen harzigen Körper. — Ueber die Einwirkung des Senföls auf andere organische Basen bemerkt Zinin vorerst noch, dafs sich mit Harnstoffen und mit natürlichen nicht flüchtigen Basen keine Senföl-Verbindungen, durch Zusammengiefsen weingeistiger Lösungen und Erwärmen, erhalten liefsen; auch Schwefelkohlenstoff scheint auf diese Basen nicht einzuwirken. Senföl.

Hinterberger (1) untersuchte die Einwirkung des Senföls auf die organischen Basen, welche sich von dem Ammoniak durch Vertretung von Wasserstoff durch Alkoholradicale ableiten. — Senföl absorbirt Aethylamingas unter bedeutender Erwärmung; flüssiges Aethylamin fällt unter Zischen in Senföl; bei Zusatz von Senföl zu flüssigem Aethylamin wird ersteres durch die Heftigkeit der Einwirkung wieder herausgeschleudert. Bei Zuleiten von überschüssigem Aethylamin zu mittelst Eis abgekühltem Senföl entstand eine Flüssigkeit von dünner Syrupconsistenz, dem Geruch nach Aethylamin und gewürzhaftem und bitterem Geschmack; dieselbe wurde bei längerem Stehen rothbraun, schied keine Krystalle ab, gab mit Säuren keine krystallisirbaren Salze, entwickelte bei dem Erhitzen weifse Nebel, die sich zu ölartigen, alkalisch reagirenden, mit Eisenchlorid blutrothe Färbung gebenden Tropfen condensirten. Nach dem Sättigen der syrupdicken Flüssigkeit mittelst eingeleiteten trockenen Chlorwasserstoffgases, Auflösen der noch dickflüssiger gewordenen Masse in wasserfreiem Weingeist und Zusatz von weingeistigem Platinchlorid schieden sich bald gelbe nadelförmige Krystalle ab, und besser ausgebildete setzten sich noch bei längerem Stehen der Mutter-

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 249; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 346; J. pr. Chem. LVIII, 263; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 956; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 107.

Senföl. lauge ab; der Platingehalt dieser luftbeständigen, in Wasser und in Weingeist schwer löslichen Verbindung entsprach der Formel $C_{12}H_{12}N_2S_2$, HCl + $PtCl_2$, und Hinterberger bezeichnet die darin enthaltene, dem Thiosinamin homologe Base $C_{12}H_{12}N_2S_2$, deren Reindarstellung ihm nicht gelang, als *Thiosinäthylamin.* — Zur Darstellung des dem Sinamin homologen *Sinäthylamins* erhitzte Hinterberger Thiosinäthylamin mit Bleioxydhydrat, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz von Bleioxydhydrat und Kali nicht mehr schwarz wurde, kochte die erhaltene Masse mit Wasser und dann mit Weingeist aus und verdampfte die erhaltenen Lösungen; der dunkelgelbe syrupartige Rückstand wurde nach einigen Monaten fast ganz krystallinisch und gab nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Aether das Sinäthylamin rein. Dieses krystallisirt in dendritenartig gruppirten Nadeln, schmeckt sehr bitter, löst sich in Weingeist und in Aether (die Lösungen reagiren alkalisch), nicht in Wasser; es schmilzt bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die mit einem kalten Körper berührt von der Berührungstelle aus rasch krystallinisch erstarrt. Aus der salzs. Lösung schieden sich auf Zusatz von Platinchlorid rothgelbe federförmige Krystalle ab, deren Platingehalt der Formel $C_{12}H_{10}N_2$, HCl + $PtCl_2$ entsprach. Eine Lösung von Sinäthylamin giebt mit wässerigem Quecksilberchlorid einen weifsen flockigen Niederschlag $C_{12}H_{10}N_2$ + 3 HgCl, der im Wasserbade zu einer gelben harzartigen, krystallinisch erstarrenden Masse schmilzt. — Bei Versuchen, Verbindungen des Senföls mit Methylamin, Propylamin und Amylamin darzustellen, erhielt Hinterberger nur braune syrupdicke Flüssigkeiten; doch schienen ihm die Platindoppelsalze dieser Verbindungen krystallinisch dargestellt werden zu können.

Copaivabalsam. Guibourt (1) hat viele Sorten Copaivabalsam untersucht, um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Reinheit dieser Substanz zu gewinnen.

(1) J. pharm. [3] XXII, 321.

Ueber das Guajakharz und die von demselben gezeigten Farbenwandlungen hat L. E. Jonas (1) Mittheilungen gemacht, denen sich indefs wenig Bestimmtes entnehmen läfst. Er betrachtet die Farbenveränderungen als auf der Bildung von 3 Oxydationsstufen beruhend; durch Einwirkung von Chlor auf die weingeistige Lösung von Guajakharz bilde sich ein in warzenförmigen Krystallen ausscheidender Körper, welchen Jonas als *Guajakharzsäure* bezeichnet. Guajakharz.

W. Mayer (2) hat das Jalappaharz (aus den Wurzeln von *Convolvulus Schiedeanus* oder *Ipomoea Schiedeana*) untersucht, über welches in neuerer Zeit Kayser (3) und Sandrock (4) Resultate mitgetheilt hatten, die unter sich nicht übereinstimmten. Die von Mayer, zunächst in Beziehung auf den in Aether unlöslichen Bestandtheil, gefundenen Ergebnisse stimmen im Wesentlichen mit den von Kayser angegebenen überein. Jalappaharz.

Mayer bereitete den von Kayser als *Rhodeoretin* (5) bezeichneten und als $C_{42}H_{35}O_{20}$ betrachteten in Aether unlöslichen Bestandtheil durch dreimaliges Ausziehen der mit kochendem Wasser erschöpften, getrockneten und gröblich gepulverten Jalappawurzel mit dem zweifachen Gewicht 90procentigen Weingeists, Versetzen des weingeistigen Auszugs mit Wasser bis zu beginnender Trübung, zweimalige Behandlung der Flüssigkeit mit Knochenkohle, Abdestilliren des Weingeists aus dem Filtrat, wiederholtes Behandeln des gepulverten zurückbleibenden (10 bis 15 pC. vom Gewicht der Wurzel betragenden) gelblichen Harzes mit Aether, Lösung des Rückstandes in möglichst wenig wasserfreiem

(1) Arch. Pharm. [2] LXIX, 20; Pharm. Centr. 1852, 460. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 121; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 454; Pharm. Centr. 1852, 897; Chem. Gaz. 1853, 21; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 495; J. pharm. [3] XXII, 463. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 81; Berzelius' Jahresber. XXV, 663. — (4) Jahresber. f. 1850, 518. — (5) Mayer bemerkt, dafs das Rhodeoretin mit dem Jalapin von Buchner und Herberger und dem Betaharz von Sandrock identisch ist.

Jalappaharz. Weingeist und Fällen durch Zusatz von Aether, und mehrmaliges Wiederholen dieser Lösung und Fällung zur vollständigen Befreiung von dem in Aether löslichen Harz. Das so erhaltene Rhodeoretin ist bei 100° getrocknet spröde, in dünnen Schichten farblos, gepulvert rein weifs; bei geringem Wassergehalt ist es schon unter 100° weich und zu dünnen Fäden ausziehbar; getrocknet erweicht es bei 141° und schmilzt es bei 150° zu gelblicher klarer Flüssigkeit, die bei 155° sich zu zersetzen beginnt. Auf Platinblech erhitzt brennt es mit heller Flamme und läfst es glänzende Kohle zurück. Es ist geruchlos und geschmacklos und reagirt in weingeistiger Lösung schwach sauer; es scheint der wirksame Bestandtheil der Jalappawurzel zu sein. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten (vollständige Verbrennung liefs sich mittelst eines Gemenges von 9 chroms. Bleioxyd auf 1 chroms. Kali erhalten) entsprach der Formel $C_{72}H_{60}O_{36} + HO$; das Eine Aeq. Wasser entweicht beim Schmelzen. Das Rhodeoretin löst sich in Wasser sehr wenig, in Weingeist in allen Verhältnissen, nicht in Aether. Es löst sich in Kali, Natron, Ammoniak und Barytwasser, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren nicht mehr abgeschieden. In kohlens. Natron und kohlens. Kali löst es sich in der Kälte wenig, leichter beim Kochen, und wird dabei nur langsam zu der in Wasser löslichen Rhodeoretinsäure. In Essigsäure löst es sich leicht, in verdünnter Salpetersäure in der Kälte langsam, in der Wärme rascher, unter Zersetzung; concentrirte Salpetersäure zersetzt es lebhaft. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure vgl. S. 634.

Bei der Lösung in starken Basen nimmt das Rhodeoretin 3 Aeq. Wasser auf und wird es zu *Rhodeoretinsäure*. Zur Darstellung derselben löste Mayer 100 Grm. Rhodeoretin in 1 Pfund Barytwasser unter Erhitzen, fällte aus der erkalteten Lösung den Baryt mittelst Schwefelsäure und die überschüssige Schwefelsäure mittelst kohlens. Bleioxyds, entfernte aus dem Filtrat das Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoffs, und dampfte die farblose Flüssigkeit

im Wasserbade zur Trockne ein. Die Rhodeoretinsäure hat das Ansehen des Rhodeoretins; sie ist stark hygroscopisch, sintert bei 100° etwas zusammen, schmilzt zwischen 100 und 120° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sie ist geruchlos, riecht in Wasser gelöst schwach quittenartig und reagirt stark sauer. Bei 100 bis 120° getrocknet ergab sie die Zusammensetzung $C_{72}H_{62}O_{38}+2HO$. Sie löst sich in Wasser und in Weingeist in jedem Verhältnifs, nicht in Aether. Die wässerige Lösung der Säure, wie auch die des neutralen Ammoniaksalzes, wird durch kein neutrales Metallsalz gefällt; basisch-essigs. Bleioxyd fällt weifse voluminöse Flocken. Die Säure treibt aus kohlens. Salzen, namentlich beim Kochen, die Kohlensäure aus. Gegen Essigsäure, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure, wie auch beim Erhitzen für sich, verhält sie sich wie das Rhodeoretin. Durch genaues Neutralisiren der wässerigen Säure mit kohlens. Kali, Abdampfen, und Ausziehen des Rückstands mit Weingeist wurde das Kalisalz erhalten; es ist $C_{72}H_{62}O_{38}$, KO, HO, gelblich, amorph, zwischen 100 und 110° schmelzend, leicht löslich in Wasser zu quittenartig riechender und bitterlich schmeckender Flüssigkeit, schwer löslich in Weingeist. Durch Kochen von Barytwasser mit überschüssigem Rhodeoretin, Versetzen des erkalteten Filtrats mit Barytwasser bis zu schwach alkalischer Reaction, Einleiten von Kohlensäure bis zur Neutralisation, Erwärmen, Filtriren und Abdampfen des Filtrats im Wasserbad wurde ein saures Salz $C_{72}H_{62}O_{38}$, BaO, HO erhalten, welches eine schwach-gelbliche, spröde, durchscheinende, amorphe, bitter schmeckende und quittenartig riechende Masse ist, die zwischen 100 und 110° schmilzt, und sich in Wasser und in Weingeist leicht löst; durch Einwirkung von überschüssigem Barytwasser auf Rhodeoretin wurde in derselben Weise das neutrale Salz $C_{72}H_{62}O_{38}$, 2 BaO mit sonst ähnlichen Eigenschaften erhalten. Durch Kochen von Rhodeoretinsäure mit Kalkmilch, Einleiten von Kohlensäure in das noch heifse Filtrat, und Abdampfen

Jalappaharz.

Jalappaharz. des Filtrats bei 100° wurde das Kalksalz $C_{72}H_{62}O_{38}$, 2 CaO als amorphe, gummiartige, schwach gelbliche Masse erhalten.

Kayser hatte gefunden, dafs das Rhodeoretin in wasserfreiem Weingeist gelöst bei längerer Einwirkung von Chlorwasserstoff zu einem ölartigen Körper, *Rhodeoretinol*, und Zucker zerfällt. Mayer erhielt den als Rhodeoretinol bezeichneten Körper reiner, indem er 30 Grm. Rhodeoretinsäure in 300 Grm. Wasser gelöst zum Kochen erhitzte, 20 Grm. Schwefelsäurehydrat, die mit 200 Grm. Wasser verdünnt worden waren, zusetzte, und längere Zeit kochte oder bei 100° digerirte; es scheiden sich alsbald schwachgelbliche Oeltropfen ab, die nach etwa 12 Stunden unter 15° zu einer weichen fettartigen Masse erstarren; beim Erkalten der sauren Flüssigkeit krystallisirt noch etwas von derselben Substanz in feinen weifsen Nadeln heraus. Für diese Substanz schlägt Mayer die Bezeichnung *Rhodeoretinolsäure* vor, da sie entschieden saure Eigenschaften besitzt. Dieselbe krystallisirt aus wässeriger sehr verdünnter Lösung in mikroscopischen garbenförmig vereinigten Nadeln, die in Masse blendend weifs erscheinen; aus Weingeist oder Aether krystallisirt sie nicht. Bei 25° erweicht sie; bei 40 bis 45° schmilzt sie zu einem gelblichen Oel, welches undeutlich krystallinisch erstarrt. Sie reagirt sauer, schmeckt kratzend und bitterlich, ist für sich geruchlos, in Wasser geschmolzen der *Siliqua dulcis* ähnlich riechend. Sie löst sich wenig in reinem, leichter in säurehaltendem Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Sie scheint unzersetzt verflüchtigt werden zu können. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie erst gelblich, dann amaranthroth gefärbt (1). Sie treibt aus kohlens. Salzen die Kohlensäure aus, und bildet mit Basen Salze (2). Die bei 100° ge-

(1) Das Rhodeoretin wird durch concentrirte Schwefelsäure nach 10 bis 15 Minuten unter amaranthrother Färbung gelöst; die Färbung geht nach einigen Stunden in Braun über; es bilden sich dabei zuerst Rhodeoretinolsäure und Zucker, und die erstere bringt dann mit Schwefelsäure die rothe Färbung hervor. — (2) Die Alkalisalze der Rhodeore-

trocknete Rhodeoretinolsäure ergab die Zusammensetzung $C_{36}H_{34}O_{10}$. Gleichzeitig mit ihr bildet sich aus der Rhodeoretinsäure auch Zucker, welcher aus der von der Rhodeoretinolsäure getrennten Flüssigkeit nach Entfernung der Schwefelsäure mittelst kohlens. Bleioxyds und des Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoffs, endlich nach Entfernung der noch vorhandenen Rhodeoretinolsäure durch Schütteln mit Aether, beim Abdampfen als syrupdicke, nicht krystallisirende, bräunliche Masse erhalten wurde, die mit alkalischer Kupferoxydlösung die Zuckerreaction gab, mit Hefe zusammengebracht in geistige Gährung kam, und eine Barytverbindung $C_{12}H_{11}O_{11}$, BaO gab (1). Die Spaltung der Rhodeoretinsäure geht vor sich nach der Gleichung: $C_{72}H_{64}O_{40} + 6\ HO = C_{36}H_{34}O_{10} + 3\ C_{12}H_{12}O_{12}$ (die Menge der gebildeten Rhodeoretinolsäure entsprach dieser Gleichung); dieselbe Spaltung wird durch die Einwirkung von Salzsäure oder Emulsin hervorgebracht. — Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Rhodeo- Jalappaharz.

tinolsäure sind leicht löslich, die Erdsalze schwerer löslich in Wasser und in Weingeist. Die Salze mit Bleioxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Weingeist. Das Barytsalz wurde erhalten durch Versetzen der weingeistigen Lösung der Säure mit Barytwasser bis zu schwach alkalischer Reaction, Einleiten von Kohlensäure in die kochende Flüssigkeit, und heifs Filtriren; das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen, die nach dem Auspressen und Umkrystallisiren aus Weingeist mikroscopische Nadeln sind, und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{36}H_{33}O_9$, BaO haben. Durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes mit salpeters. Silberoxyd wurde ein leicht zersetzbares, weifses voluminöses Silbersalz $C_{36}H_{33}O_9$, AgO erhalten; durch Fällung von einfach-essigs. Bleioxyd durch rhodeoretinols. Ammoniak ein weifser voluminöser Niederschlag, im leeren Raum getrocknet eine gelbliche hornartige Masse, $2\ C_{36}H_{33}O_9$, 3 PbO; durch Fällung von neutralem rhodeoretinols. Ammoniak mittelst essigs. Kupferoxyds, Waschen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen desselben über Schwefelsäure und dann bei 100° ein blaugrünes, bei 110° schmelzendes, amorph erstarrendes Salz $2\ C_{36}H_{33}O_9$, 3 CuO. — (1) Aus Traubenzucker erhielt Mayer in derselben Weise (durch Lösen in Weingeist, Fällen mit einer unzureichenden Menge von Barythydrat, das in verdünntem Weingeist gelöst war, Auswaschen des Niederschlags mit starkem Weingeist und Trocknen im leeren Raum) eine Barytverbindung, die gleichfalls die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$, BaO ergab.

Jalappaharz. retinsäure und Rhodeoretinolsäure bildet sich Oxalsäure und eine stickstofffreie, der Fettsäure mindestens sehr ähnliche Säure, welche Mayer als *Ipomsäure* (1) bezeichnet. Uebergiefst man Rhodeoretinsäure (oder auch Rhodeoretinolsäure) mit Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. (2), so findet schon in der Kälte nach einiger Zeit ziemlich lebhafte Einwirkung statt, unter Wärmeentwickelung und Bildung salpetriger Dämpfe; durch Erwärmung wird die Einwirkung beschleunigt und verstärkt. Wenn die erste Einwirkung vorüber ist, erwärmt man das Ganze 6 bis 8 Stunden in unvollkommen geschlossenen Gefäfsen im Wasserbad, verdampft dann die Salpetersäure unter öfterem Zusatz von Wasser, und wascht den gelblichen Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch und beinahe fest wird, mit kaltem Wasser aus, wo sich Oxalsäure nebst einer geringen Menge einer gelben unkrystallisirbaren Substanz auflöst und Ipomsäure als ein weifser flockiger Körper zurückbleibt. Diese wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser, nochmaliges mehrstündiges Behandeln mit Salpetersäure, Verjagen der letzteren und Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser gereinigt. Sie zeigt dann weifse mikroscopisch feine Nadeln, manchmal auch dünne Blättchen; sie ist geruchlos, schmeckt stechend sauer, reagirt schwach sauer. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zu feinen Nadeln; ihr Dampf wirkt eingeathmet kratzend und riecht wie der von fetten Säuren. Sie schmilzt bei 104° (die Fettsäure nach Mayer's Bestimmung bei 127°) zu einem farblosen,

(1) Sandrock (Jahresber. f. 1850, 519) brauchte diese Bezeichnung für eine andere Substanz. — (2) Die Einwirkung rauchender Salpetersäure ist lebhafter, aber von demselben Erfolg begleitet. Rhodeoretinsäure wird durch Salpetersäure von 1,16 bis 1,18 spec. Gew. zu Rhodeoretinolsäure und Zucker, welche Körper Mayer überhaupt als die ersten Zersetzungsproducte bei Einwirkung von Salpetersäure auf Rhodeoretinsäure betrachtet. Mayer giebt für die Zersetzung der Rhodeoretinsäure die Gleichung $C_{72}H_{64}O_{40} + 24NO_5 = 3C_{10}H_9O_4 + 21C_2HO_4 + 16HO + 24NO_2$, für die der Rhodeoretinolsäure: $C_{36}H_{34}O_{10} + 6NO_5 = 3C_{10}H_9O_4 + 3C_2HO_4 + 4HO + 6NO_2$.

krystallinisch erstarrenden Oel. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Ipomsäure stimmt mit der der Fettsäure, $C_{10}H_9O_4$ oder $C_{20}H_{18}O_8$, überein. Sie löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, leicht in Weingeist und in Aether. Salpetersäure verändert sie bei mehrtägiger Einwirkung bei 100° nicht. Die Ipomsäure bildet mit den meisten Basen in Wasser schwer lösliche Salze; nur die ipoms. Alkalien sind leicht löslich. Bei dem Abdampfen oder Verdunsten der Lösung von Ipomsäure in Ammoniak entweicht fortwährend Ammoniak, und saures ipoms. Ammoniak scheidet sich in weifsen blumenkohlartigen Vegetationen aus. Die Lösung von ipoms. Ammoniak giebt mit Chlorcalcium einen erst nach längerem Stehen krystallinisch werdenden Niederschlag, mit Eisenchlorid fleischrothe Fällung, mit salpeters. Silberoxyd einen weifsen Niederschlag $C_{10}H_8O_3, AgO$, mit essigs. Kupferoxyd einen blaugrünen und mit essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag von entsprechender Zusammensetzung, mit Platinchlorid einen gelben, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag. Jalappaharz.

Laurent (1) schlägt für die meisten der von Mayer untersuchten Substanzen andere Formeln vor; nach seiner Vermuthung ist:

Rhodeoretin (bei 150°)	$C_{48}H_{40}O_{24}$	Rhodeoretinolsäure	$C_{24}H_{22}O_6$
Rhodeoretinsäure	$C_{48}H_{42}O_{26}$	Ipomsäure	$C_{20}H_{18}O_8$

Die Spaltung des Rhodeoretins wäre:

$$C_{48}H_{40}O_{24} + 6\ HO = 2\ C_{12}H_{12}O_{12} + C_{24}H_{22}O_6;$$

die Umwandlung der Rhodeoretinolsäure durch Salpetersäure:

$$C_{24}H_{22}O_6 + 2\ O = C_{20}H_{18}O_8 + C_4H_4,$$

wo die Gruppe C_4H_4 zu Oxalsäure würde.

Payen hat eine Reihe von Mittheilungen über das Caoutchouc, das geschwefelte Caoutchouc und die Gutta-Percha gemacht. Caoutchouc.

(1) Compt. rend. XXXV, 379; Instit. 1852, 303; J. pr. Chem. LVIII, 18; Pharm. Centr. 1853, 47.

Caoutchouc. In der ersten Mittheilung (1) bespricht er das gewöhnliche Caoutchouc. Er unterscheidet unter den Varietäten, welche der Handel bietet: 1) weifses undurchsichtiges in Massen von verschiedener Gröfse; 2) solches in unregelmäfsigen, schwach-gelblichen, durchscheinenden Blättern; 3) bräunlich-graues undurchsichtiges in dicken Blättern oder kuglichen (hohlen oder massiven) Massen; 4) braunes, mehr oder weniger durchscheinendes in denselben Formen, welches in dünnen Schichten fahlgelb ist. — Das Caoutchouc zeigt unter dem Mikroscop zahlreiche, unter sich zusammenhängende, unregelmäfsig zugerundete Poren, in welche Flüssigkeiten eindringen können, die das Caoutchouc selbst nicht auflösen. So zeigten dünne Schnittchen von den zwei ersten Varietäten des Caoutchoucs nach 30tägigem Liegen in Wasser eine Gewichtszunahme von 18,7 und von 26,4 pC., und die erstere Probe eine Volumzunahme von 15,8 pC. Ein solches Eindringen von Wasser kann selbst in dicke Schichten vor sich gehen; das eingedrungene Wasser, welches das Caoutchouc weifs und undurchsichtig macht, entweicht nur sehr langsam, wobei das Caoutchouc wieder gefärbt und durchscheinend wird. Wasserfreier Weingeist dringt gleichfalls leicht, namentlich bei 78°, in Caoutchouc ein; dünne Schnittchen des letzteren, während 8 Tagen in Weingeist wiederholt bis zum Kochen desselben erhitzt, wurden undurchsichtig, nahmen an Länge um 4,6, an Volum um 9,4 pC. zu, und zeigten sich (selbst in der Flüssigkeit befindlich) klebrig; ihr Gewicht nahm zu im Verhältnifs = 100 : 118,6, doch hatten sie an den Weingeist 2,1 pC. einer fetten, schmelzbaren, fahlgelben Substanz abgegeben; nach dem Verdampfen des Weingeists waren die Schnittchen durchsichtiger und unter sich stärker klebend, als ursprünglich. — Aether, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Gemenge dieser Flüssigkeiten unter

(1) Compt. rend. XXXIV, 2; Dingl. pol. J. CXXIII, 383; J. pr. Chem. LV, 273; Pharm. Centr. 1852, 81; Chem. Gaz. 1852, 176.

sich oder mit andern dringen rasch in die Poren des Caoutchoucs ein, schwellen es auf, und bringen eine scheinbare Auflösung hervor, die aber nur ein Gemenge der Lösung Eines Theils mit dem stark aufgequollenen andern Theile ist. Durch öfteres Erneuern der Flüssigkeit ohne Umrühren kann man den gelösten Theil von dem nur aufgequollenen trennen; je nach der Varietät des Caoutchoucs und der Art des Lösungsmittels schwankt die Menge des gelösten Theils zwischen 30 und 70 pC. Das Ungelöste ist weniger klebend, zäher und hält den gröfsten Theil der färbenden braunen Substanz zurück; das Gelöste, namentlich das zuerst sich Lösende, ist klebriger, weicher, weniger elastisch. Wasserfreier Aether entzieht durchscheinendem amberfarbigem Caoutchouc 66 pC. weifse Substanz, und das Rückständige ist fahl gefärbt. Wasserfreies frisch rectificirtes Terpentinöl entzieht gewöhnlichem braunem Caoutchouc 49 pC. amberfarbige Substanz, und der Rückstand ist durchscheinend und braun; enthält das Terpentinöl auch nur Spuren harzartiger Substanz, so wird das Gelöste und das Ungelöste klebrig und das erstere bleibt lange Zeit zähe. Bei Einwirkung von Terpentinöldampf auf Caoutchouc wird letzterem ein flüchtiges Oel entzogen, welches aus dem condensirten Product durch Erhitzen desselben in einer Retorte im Wasserbad dargestellt werden kann, farblos ist und stark nach gewöhnlichem Caoutchouc riecht. — Das Ungelöstbleibende schwillt bei Einwirkung des Lösungsmittels stark auf; bei Anwendung von Benzol, wasserfreiem Aether oder einer Mischung von 100 Schwefelkohlenstoff mit 4 wasserhaltigem Aether wurde das Volum des Rückstands zum 27fachen von dem des ursprünglich angewendeten Caoutchoucs. Eine Mischung von 6 Volumen wasserfreiem Aether mit 1 Volum wasserfreiem Alkohol schwellt das Caoutchouc zum 4fachen seines ursprünglichen Volums auf, und es löst sich nur der weniger zähe, sehr klebrige Theil. In rectificirtem Steinöl zeigte das in der Kälte Ungelöstbleibende das 30fache Volum von dem

Caoutchouc.

Caoutchouc. des angewendeten Caoutchoucs. — Das Ungelöstbleibende zeigt unter dem Mikroscop netzförmige Structur, und die einzelnen Fasern sind durch Absorption der angewendeten Lösungsmittel angeschwollen und ziehen sich beim Verdampfen der letzteren zusammen. — Das beste Lösungsmittel für Caoutchouc ist eine Mischung von 6 bis 8 Theilen wasserfreien Alkohols auf 100 Schwefelkohlenstoff; setzt man zu einer Lösung von Caoutchouc in dieser Mischung das zweifache Volum an wasserfreiem Weingeist, so schlägt sich alles Caoutchouc nieder (die überstehende Flüssigkeit enthält den gröfsten Theil des Schwefelkohlenstoffs, des Weingeists, der fetten und der färbenden Substanzen) und löst sich bei Zusatz von Schwefelkohlenstoff wieder auf; durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens kann man das Caoutchouc reiner erhalten. Payen theilt mit, dafs man in Gérard's Etablissement (in Grenelle), um das Caoutchouc in Fäden zu ziehen, es mittelst einer Mischung aus 100 Th. Schwefelkohlenstoff auf 5 Th. gewöhnlichen (85procentigen) Weingeist in Form eines Teigs bringt (das in dem Weingeist enthaltene Wasser verhindert die vollständigere Lösung), und dafs Gérard ein Mittel, die Fäden feiner zu erhalten, darin fand, dafs ein bei 100° gespannter Caoutchoucfaden die ihm gegebene Extension dauernd behält. — Nach Payen enthält das käufliche Caoutchouc in wechselnden Verhältnissen: 1) leicht lösliches, ductiles, klebriges Caoutchouc; 2) einen zähen, elastischen, wenig löslichen Bestandtheil; 3) fette Substanzen; 4) ein flüchtiges Oel; 5) eine färbende Substanz; 6) stickstoffhaltige Bestandtheile (einer derselben löst sich mit den Fetten in wasserfreiem Weingeist, und kann durch seine Löslichkeit in Wasser von den Fetten getrennt werden); 7) Wasser, dessen Gehalt sich bis zu 26 pC. belaufen kann.

In einer zweiten Mittheilung (1) giebt Payen die Resultate seiner Versuche über das vulkanisirte oder ge-

(1) Compt. rend. XXXIV, 453; Instit. 1852, 97; Dingl. pol. J. CXXIV, 131; J. pr. Chem. LVI, 196; Pharm. Centr. 1852, 321; Chem. Gaz. 1852, 193.

schwefelte Caoutchouc (1), welches sich namentlich durch Beibehaltung seiner Elasticität innerhalb weiterer Temperaturgrenzen vor dem gewöhnlichen auszeichnet. — Läfst man während 2 bis 3 Stunden eine 2 bis 3 Millimeter dicke Caoutchoucplatte in geschmolzenem Schwefel von 112 bis 116°, so dringt dieser wie eine andere Flüssigkeit, aber rascher, in das Caoutchouc ein, und das Gewicht desselben nimmt um 10 bis 15 pC. zu. Das Caoutchouc zeigt dann noch dieselben Eigenschaften wie gewöhnliches, nur ist es weniger porös; der Schwefel ist nur mechanisch zwischengelagert. Erwärmt man es nun auf 135 bis 160°, so wird es in wenigen Minuten umgewandelt und nimmt es die ausgezeichnete Weichheit und Elasticität an; bei zu langem Erwärmen, oder durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel von 135 bis 160° verliert es diese Eigenschaften wieder und wird es hart und brüchig; im letzteren Fall kann, bei 24stündigem Eintauchen, der Schwefelgehalt des Products 48 pC. betragen. Während die Umwandlung vor sich geht, findet eine schwache aber stetige Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas statt (2); der flüssige Schwefel kann selbst bei 150° ein dem seinen gleiches Volum dieses Gases absorbiren, welches bei dem Abkühlen und Krystallisiren frei wird und, theilweise in Blasen durch den Schwefel eingeschlossen, das Volum des Schwefels vermehrt, so dafs dieses nun nach dem Krystallisiren um 15 bis 20 pC. gröfser ist, als ursprünglich. — Man kann auch das Caoutchouc mechanisch mit 10 bis 20 pC. seines Gewichts an fein gepulvertem Schwefel mengen, und bei dem Erwärmen auf 130 bis 160° tritt die Umwandlung ein. — Wurde der richtige Zeitpunkt bei der Erwärmung nicht überschritten, so enthält das Product 1 bis 2 pC. Schwefel in inniger

Caoutchouc.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 742 f. — (2) Zugleich trennt sich eine äquivalente Gewichtsmenge organischer Substanz, die reicher an Kohlenstoff ist, als das Caoutchouc, und die man mit heifser Lösung von ätzendem Kali oder Natron (welche das geschwefelte Cautchouc nicht angreift) ausziehen kann.

Caoutchouc. Verbindung mit der organischen Substanz (1) und den Ueberschufs nur mechanisch eingemengt; letzterer wird beim Gebrauch des geschwefelten Caoutchoucs allmälig daraus entfernt. Schneller geht diese Entfernung des überschüssigen Schwefels durch Lösungsmittel (2) vor sich, wobei das geschwefelte Caoutchouc aufschwillt. Bei Einwirkung von Aether wird der überschüssige Schwefel allmälig an der Oberfläche des Caoutchoucs in rhombischen Pyramiden abgelagert; bei Einwirkung von Flüssigkeiten, die den Schwefel in gröfserer Menge lösen (3), findet diese Erscheinung nicht statt. Bei Einwirkung von Aether oder von Schwefelkohlenstoff gehen auch 4 bis 5 pC. des Caoutchoucs in die Flüssigkeit über, theils gelöst, theils aufgequollen (vgl. S. 638 f.); dieses Caoutchouc stammt aus den inneren Schichten, wo der Schwefel nicht genügend einwirkte. — Auch das geschwefelte Caoutchouc besteht noch aus zwei Substanzen von verschiedener Cohäsion und Löslichkeit; bei zweimonatlichem Einwirken einer Mischung von 10 Schwefelkohlenstoff und 1 wasserfreiem Alkohol löst sich Schwefel, der aus dem Abdampfrückstand der Lösung durch Aetznatron ausgezogen werden kann, und eine wenig zusammenhängende, gelbliche, durchscheinende Substanz; das Ungelöste ist fester zusammenhängend, dunkler braun und weniger durchscheinend. Eine Probe geschwefelten Caoutchoucs enthielt, abgesehen von dem Gehalt an fetter Substanz, 65 pC. des unlöslichen Bestandtheils, 25 pC. des löslichen Bestandtheils und 10 pC. überschüssigen Schwefel. — Der überschüssige Schwefel macht, dafs geschwefeltes Caoutchouc auf damit in Berührung befindliche Metalle, namentlich bei höherer Temperatur, einwirkt. — Bei vergleichenden Versuchen absorbirte gewöhnliches Caoutchouc während 2 Monaten 20 bis 26 pC. Wasser, geschwefeltes 4,

(1) Payen überzeugte sich, dafs die mit dem Schwefel verbundene organische Substanz noch Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Aequivalentverhältnifs wie 8 zu 7 enthält. — (2) So wirken auch Lösungen von Aetzkali und Aetznatron, namentlich heifse. — (3) Vgl. S. 334.

vom überschüssigen Schwefel befreites 6. An mit Wasser gefüllten, 2 Millimeter starken, auf das Doppelte ihres Durchmessers aufgetriebenen Ballons verdunsteten in 24 Stunden auf das Quadratmeter 23 Grm. Wasser bei gewöhnlichem Caoutchouc, 4 Grm. bei geschwefeltem; mit Luft gefüllte, eben so stark aufgetriebene Ballons verloren während 8 Tagen, so viel sich wahrnehmen liefs, Nichts. Caoutchouc.

Parkes' Verfahren zur Schwefelung des Caoutchoucs (1) ist, wie Payen mittheilt, von Gérard dahin verbessert worden, dafs man das in eine Mischung von 100 Schwefelkohlenstoff auf 2,5 Halb-Chlorschwefel getauchte Caoutchouc nach 1 bis 2 Minuten herausnimmt und sogleich in Wasser taucht, um eine allzustarke Einwirkung des Chlorschwefels auf die Oberfläche des Caoutchoucs zu verhindern. Ein noch vortheilhafteres Verfahren Gérard's bestehe darin, das zu schwefelnde Caoutchouc 3 Stunden lang in einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium von 25° Baumé in einem verschlossenen Gefäfs bei 140° eingetaucht zu halten, dann in alkalischer Flüssigkeit und zuletzt in reinem Wasser zu waschen; die Einmengung von überschüssigem Schwefel werde so vermieden, und gleichmäfsige Schwefelung erzielt.

Eine dritte Mittheilung Payen's endlich betrifft die Gutta-Percha (2). — Die Gutta-Percha, wie sie im Handel vorkommt, beginnt bei 48° weich und teigig zu werden. Sie ist porös; sind ihre Poren durch starkes Zusammendrücken verkleinert oder durch längeres Eintauchen in Wasser mit diesem angefüllt, so sinkt sie in Wasser unter. Lösungen von Alkalien, selbst concentrirte Aetzlaugen, Ammoniak, Salzlösungen, mit Kohlensäure beladenes Wasser, organische Säuren und verdünnte Mineralsäuren wirken darauf nicht ein; verdünnter Weingeist löst daraus nur Gutta-Percha.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 743. — (2) Compt. rend. XXXV, 109; J. pharm. [3] XXII, 172; J. pr. Chem. LVII, 152; Dingl. pol. J. CXXVI, 115; Pharm. Centr. 1852, 730; Chem. Gaz. 1852, 353.

Gutta-Percha.

Spuren; Olivenöl löst nur in der Hitze geringe Mengen, die sich in der Kälte wieder ausscheiden. Schwefelsäurehydrat zersetzt sie unter brauner Färbung und Entwickelung schwefliger Säure; concentrirte Salzsäure greift sie bei 20° langsam an, färbt sie dann dunkler braun und macht sie brüchig; concentrirte Salpetersäure wirkt lebhaft darauf ein, unter Entwickelung salpetriger Dämpfe, wobei die Masse bräunlichroth und teigig, dann fest und zerreiblich wird. Wasserfreier Weingeist oder Aether löst selbst beim Erhitzen nur 15 bis 20 pC.; bei monatelangem Einwirken von wasserfreiem Weingeist auf fein zertheilte Gutta-Percha setzen sich auf dieser Kryställchen der unten zu beschreibenden weifsen harzartigen Substanz ab. Benzol und Terpentinöl lösen in der Kälte einen Theil der Gutta-Percha, beim Erhitzen fast die ganze Masse. Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen die Gutta-Percha schon in der Kälte, und bei dem Verdampfen der filtrirten Lösung bleibt die Gutta-Percha gereinigt und weifs, im Uebrigen mit den ursprünglichen Eigenschaften zurück. Beim Erhitzen schmilzt sie, und kann sie ohne erhebliche Färbung zum Sieden kommen; es geht eine zuerst beinahe farblose, später gelblich-braun gefärbte Flüssigkeit über, und bleibt ein geringer kohliger Rückstand. — Erhitzt man während mehrerer Stunden in dünne Blättchen zerschnittene Gutta-Percha mit dem 15- bis 20fachen Volum wasserfreien Weingeists bis zum Siedepunkt des letzteren, so scheiden sich aus der siedend filtrirten und in verschlossenem Gefäfse aufbewahrten Flüssigkeit nach 12 bis 36 Stunden weifse opalisirende Körnchen ab, die unter dem Mikroscop betrachtet an der Oberfläche krystallinisch sind, und aus einem durchscheinenden gelblichen Kern (dem *Fluavil*) und einer weifsen Hülle (dem *Krystalban* oder *Alban*) bestehen; wasserfreier Weingeist löst in der Kälte nur den gelblichen Kern. Den bei wiederholter Behandlung der Gutta-Percha mit siedendem Weingeist bleibenden Rückstand bezeichnet Payen als *reine Gutta*. Auch durch Behandlung sehr fein

zertheilter Gutta-Percha mit kaltem Aether läfst sie sich in reine Gutta und die beiden andern in Aether löslichen harzartigen Bestandtheile zerlegen. — Die *reine Gutta* macht 75 bis 82 pC. von der ganzen Gutta-Percha aus, deren hauptsächlichste Eigenschaften sie besitzt. Sie ist weifs, bei 100° durchscheinend (bei welcher Temperatur alle ihre Theile innig zusammenhängend werden), undurchsichtig oder halb-durchscheinend bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Luft oder eine Flüssigkeit in die Poren eintritt. In dünnen Schichten ist sie bei + 10 bis 30° biegsam, zähe, wenig elastisch; über 50° wird sie weich und klebend, bis sie bei 100 bis 110° eine Art teigiger Schmelzung zeigt; bei stärkerem Erhitzen wird sie flüssig, kommt sie ins Kochen und giebt sie ein brenzliches Oel und Kohlenwasserstoffe. Sind ihre Poren mit Wasser gefüllt, so sinkt sie in dieser Flüssigkeit unter. Sie löst sich nicht in Weingeist oder Aether, in Benzol sehr wenig bei 0°, mehr bei höherer Temperatur (die bei 30° gesättigte Lösung in Benzol gesteht beim Erkalten zu einer halb-durchsichtigen Masse; aus der Lösung in Benzol wird die Gutta durch Zusatz von Weingeist gefällt). Sie löst sich wenig in Terpentinöl von 0°, leicht in heifsem; sie löst sich in der Kälte in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Nach mehrmonatlichem Aufbewahren reiner (vielleicht etwas Aether in ihren Poren enthaltender) Gutta in einem verschlossenen Gefäfse bei 20 bis 28° zeigte sich dieselbe verändert, brüchig, stechend riechend, in Aether theilweise löslich; bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff löste sie sich nun nur theilweise. Auch durch Einwirkung von Sonnenlicht auf Gutta-Percha bei feuchter Luft wird dieselbe entfärbt und zum grofsen Theil in Aether löslich. Mineralsäuren wirken auf die reine Gutta in ähnlicher Weise ein, wie auf die gewöhnliche Gutta-Percha. — Die weifse harzartige Substanz, das *Krystalban* oder *Alban*, ist zu 14 bis 16 pC. in der Gutta-Percha enthalten; wie oben angegeben dargestellt bildet es nach dem Waschen mit Weingeist

Gutta-Percha.

Gutta-Percha.

und aus wasserfreiem Weingeist umkrystallisirt strahlige Blättchen. Zwischen 0 und 100° verändert es sich nicht bemerkbar; bei 160° beginnt es zu schmelzen und bei 175 bis 180° ist es ein farbloses Oel, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen rissigen Masse von gröfserem spec. Gew. als Wasser erstarrt. Die krystallisirte Substanz ist leicht-löslich in Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform, und scheidet sich beim Verdunsten der beiden letzteren Lösungen wieder krystallinisch ab; in Weingeist von 75° löst sie sich reichlich, in Wasser, Lösungen von Alkalien und verdünnten Säuren gar nicht. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken darauf ähnlich wie auf die reine Gutta ein; Salzsäure wirkt nicht darauf ein. — Die gelbe harzartige Substanz, das *Fluavil*, beträgt 4 bis 6 pC. der Gutta-Percha; sie ist etwas schwerer als Wasser, bei 0° hart und brüchig, bei höherer Temperatur weich, bei 50° teigartig, bei 100 bis 110° flüssig; stärker erhitzt siedet sie und wird sie unter Bräunung und Entwickelung von sauren Dämpfen und Kohlenwasserstoffen zersetzt. Sie hält den Weingeist, in welchem sie gelöst war, hartnäckig zurück; sie löst sich in der Kälte in Weingeist, Aether, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, und bleibt beim Verdunsten der Lösungen als amorphe Masse zurück. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken auf sie ähnlich ein, wie auf die vorhergehenden Substanzen; Salzsäure zeigt selbst concentrirt keine Einwirkung.

Naphtalin; davon sich Ableitendes.

Nach Zinin (1) läfst sich das *Seminaphtalidin* (2) durch wiederholte abwechselnde Krystallisation aus Weingeist und Wasser vollkommen farblos erhalten; aus Weingeist krystallisirt es in langen glänzenden Nadeln. Das schwefels. Salz ist schwerer löslich in Wasser als die reine Base; es bildet kleine weifse Schuppen, $C_{10}H_5N$, HO, SO_3. Die früher am Seminaphtalidin beobachtete kupferrothe Fär-

(1) In der S. 627 unter (1) angef. Abhandl. — (2) Vgl. Instit. 1844, 376; Berzelius' Jahresber. XXV, 541.

bung rührte von einem in geringer Menge beigemischten Körper her, welcher in Weingeist viel leichter löslich ist und aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, die beim Erhitzen erst zu rother Flüssigkeit schmelzen und dann unter theilweiser Zersetzung destilliren, aber nicht verpuffen.

Wachs- und harzartige Substanzen aus Braunkohlen.

L. Brückner (1) untersuchte die wachs- und harzartigen Substanzen, die aus einigen eigenthümlichen Arten erdiger Braunkohle von Gerstewitz bei Weifsenfels durch Aether ausgezogen oder durch Destillation erhalten werden können. — Der gelblich-braune Abdampfrückstand des ätherischen Auszugs von einer gelblich-braunen Varietät wurde wiederholt mit 80procentigem Weingeist behandelt, wo eine den Halbharzen ähnliche, als *Leukopetrin* bezeichnete Substanz ungelöst blieb, die in siedendem wasserfreiem Weingeist in geringer Menge löslich war, daraus in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirte, über 100° schmolz, und die Zusammensetzung $C_{50}H_{42}O_3$ ergab. Das in 80procentigem Weingeist Gelöste bestand aus wachsartigen Substanzen, die sich beim Erkalten der siedend heifs filtrirten Flüssigkeit gallertartig ausschieden, und aus harzartigen Stoffen, deren einer aus der concentrirteren und erkalteten Flüssigkeit mittelst weingeistigen essigs. Bleioxyds ausgefällt wurde. Dieser letztere harzartige Stoff bildete, aus dem Bleiniederschlag durch concentrirte Essigsäure abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisirt, kleine Nadeln; seine Lösung wurde durch weingeistiges essigs. Kupferoxyd schmutzig grün gefällt; beim Abdampfen seiner Lösung in weingeistigem Ammoniak entwich alles Ammoniak; Brückner drückt die Zusammensetzung des an Basen gebundenen Stoffs durch $C_{24}H_{21}O_7$ aus und bezeichnet ihn als *Georetinsäure*. Aufser der Georetinsäure waren in der kalten weingeistigen Flüssigkeit wenigstens noch zwei durch essigs. Bleioxyd nicht fällbare Harze enthalten, deren eins sich beim allmäligen Verdunsten des

(1) J. pr. Chem. LVII, 1; im Ausz. J. pharm. [3] XXIII, 391.

Wachs- und harzartige Substanzen aus Braunkohlen.

Weingeists pulverförmig ausschied und die Zusammensetzung $C_{25}H_{20}O_3$ ergab, während das andere sich bei weiterem Eindampfen als weiche zähe durchsichtige braune Masse ausschied. — Bei der trockenen Destillation der gelblich-braunen Braunkohle entwickelte sich viel Leuchtgas, und weifse Dämpfe, die sich anfangs zu einer ölartigen Flüssigkeit, dann zu einer butterartigen Masse verdichteten, gingen über (16 Th. Braunkohle lieferten 4½ Th. butterartige Masse; der Destillationsrückstand war zu einer glänzenden schwarzen pechartigen Masse geschmolzen). Aus der Lösung der butterartigen Masse in siedendem 80procentigem Weingeist schied sich beim Erkalten eine krystallinische Substanz ab, und in der Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte braun und im reflectirten grünlich-schimmernd war, blieb ein Oel gelöst. Die krystallinische, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Substanz zeigte mikroscopische sechsseitige Tafeln, schmolz bei 50°, war brennbar, wurde durch wässeriges Kali nicht verändert, schien durch Chromsäure im Entstehungszustand in eine wachsartige Säure verwandelt zu werden; Brückner giebt für die Zusammensetzung dieser Substanz die Formel $C_{110}H_{110}O_2$, und betrachtet sie als *Geocerinon*, das Aceton der Geocerinsäure.

Aus einer dunkelbraunen Varietät von Braunkohle, aus welcher zuerst durch kalten Weingeist von 80 pC. die Georetinsäure und andere Harze ausgezogen worden waren, erhielt Brückner durch nachheriges Auskochen mit 80procentigem Weingeist folgende Substanzen. — Aus der siedend heifs filtrirten weingeistigen Flüssigkeit schied sich bei geringer Abkühlung ein pulverförmiger Körper, *Geomyricin*, ab; diese Substanz konnte in reichlicher Menge aus Kohle, die mit 80procentigem Weingeist erschöpft war, durch Auskochen mit wasserfreiem Weingeist erhalten werden, bildete nach öfterem Umkrystallisiren weifse pulverige, aus mikroscopischen haarförmigen Krystallen bestehende, bei 80 bis 83° schmelzende Massen, deren Zu-

Wachs- und harzartige Substanzen aus Braunkohlen.

sammensetzung der Formel $C_{68}H_{68}O_4$ entsprach. — Die von dem Geomyricin abfiltrirte, noch heifse weingeistige Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und mit heifsem weingeistigem essigs. Bleioxyd versetzt, wo sich in Verbindung mit Bleioxyd eine Säure, *Geocerinsäure*, niederschlug, die aus dem, durch Auskochen mit Weingeist und mit Aether gereinigten, Niederschlag mittelst concentrirter Essigsäure abgeschieden und durch öfteres Auflösen in Weingeist gereinigt wurde. Auch durch Verseifen der in dem weingeistigen Decoct der Braunkohle enthaltenen Wachsarten mittelst Kali, Zersetzen der Seife mittelst Chlorbaryum und Zerlegen des gereinigten Barytsalzes mittelst Essigsäure liefs sich die Geocerinsäure darstellen. Dieselbe löste sich in heifsem Weingeist leicht und schied sich beim Erkalten fast vollständig wieder als gallertartige Masse ab; sie schmolz bei 82°; für ihre Zusammensetzung giebt Brückner die Formel $C_{56}H_{56}O_4$. — In der von dem ausgefällten geocerins. Bleioxyd getrennten Flüssigkeit war noch ein indifferentes Wachs, das *Geoceraïn*, gelöst, welches bei dem Erkalten der heifs filtrirten Flüssigkeit sich gallertartig ausschied, gereinigt bei 80° schmolz und von Brückner als eine der Geocerinsäure isomere Substanz, gleichfalls $C_{56}H_{56}O_4$, betrachtet wird. — Bei der Destillation der dunkelbraunen Braunkohle wurde gleichfalls die als *Geocerinon* bezeichnete und als $C_{110}H_{110}O_2$ betrachtete Substanz (vgl. S. 648) erhalten.

Brückner vergleicht die in dieser Braunkohlenart enthaltenen wachsartigen Körper den nach Brodie (1) in dem Bienenwachs enthaltenen Substanzen, und macht namentlich auf mehrere Aehnlichkeiten zwischen der Geocerinsäure und der Cerotinsäure ($C_{54}H_{54}O_4$) aufmerksam, wie er denn auch das Geocerinon und das Aceton der Cerotinsäure (durch vorsichtige Destillation von cerotins. Bleioxyd bereitet) sehr ähnlich fand. Doch betrachtet er

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 701.

noch die Geocerinsäure und das Geocerinon von der Cerotinsäure und dem Cerotinon als verschieden, und beharrt für erstere bei den oben angegebenen Formeln.

Hircin-Harz. H. Piddington (1) beschrieb ein eigenthümliches Harz, das er als *Hircin-Harz* bezeichnet und dem er mineralischen Ursprung beilegt, obgleich er über sein Vorkommen nichts Näheres angeben kann.

Zucker. Fr. Michaelis (2) hat die Einwirkung von Alkalien auf Zucker untersucht, inwiefern dabei die Drehung der Polarisationsebene durch den Zucker verändert wird. Aus seinen zahlreichen Versuchen können wir hier nur die allgemeineren Resultate berichten. — Auf verdünnte Zuckerlösung wirkt, bei überschüssigem Zucker, Aetzkalk in der Art ein, dafs das Rotationsvermögen abnimmt, wie wenn auf je 1 Theil Kalk 1,25 Theile Zucker optisch unwirksam würden; durch Neutralisation des Kalks mittelst einer Säure wird das ursprüngliche Rotationsvermögen, auch wenn die Zuckerlösung mit dem Kalk bis auf 117° eingekocht wurde, vollkommen wieder hergestellt, aber bei 119° trat Zersetzung des Zuckers ein. — Unter denselben Umständen wird durch Aetzkali das Rotationsvermögen des Zuckers vermindert, wie wenn auf je 1 Th. Kali 0,90 bis 1,21 Th. Zucker optisch unwirksam würden, und nach Erwärmung auf 87°,5 bleibt auch bei Neutralisation des Kalis auf je 1 Th. Kali 0,40 bis 0,47 Th. Zucker und nach stärkerem Erhitzen noch mehr desselben optisch unwirksam. — 1 Th. kohlens. Kali zerstört bei Erhitzen auf 100° das Rotationsvermögen von 0,1 bis 0,25, bei 119° das von 0,4 bis 0,5 Zucker.

Bei Einwirkung der Chlorverbindungen der Erdmetalle auf Rohrzucker, bei Gegenwart einer Spur Wasser, in ver-

(1) Aus Journ. of the Asiatic Society of Bengal, Nr. 1, 1852, in Chem. Gaz. 1852, 213; Pharm. Centr. 1853, 28. — (2) Dingl. pol. J. CXXIV, 298. 358; J. pr. Chem. LVI, 418; Pharm. Centr. 1852, 481. 505.

schlossenen Gefäfsen bei 100° wird derselbe nach Berthelot (1) innerhalb einiger Stunden zu Krümelzucker (Glucose). Mit Chlorcalcium, namentlich aber mit Chlorammonium, geht diese Einwirkung rasch vor sich, bis zur Bräunung des Zuckers. Das Wasser für sich wirkt unter diesen Umständen nur äufserst langsam auf den Zucker ein; Fluorcalcium, Chlorkalium und Chlornatrium scheinen die Einwirkung desselben nicht zu beschleunigen.

Völckel (2) hat, um über die trockene Destillation zusammengesetzterer organischer Körper, wie z. B. die des Holzes, Aufschlufs zu erhalten, über die eines einfacheren, des Zuckers, Versuche angestellt. Der Rohrzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$ verliert, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bei 210 bis 220° 2 Aeq. Wasser und geht in Caramel über. Bei Erhitzung auf 250° destillirt unter starkem Aufblähen schwach saures Wasser mit etwas (von Völckel als Furfurol betrachtetem) Oel über, und der Rückstand ist dann nur noch theilweise in Wasser löslich. Das in Wasser Unlösliche ist schwarz, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Kali; Völckel bezeichnet es als *Caramelan* und giebt dafür die Formel $C_{24}H_{13}O_{13}$. Bei Temperaturerhöhung auf 300° wird die Umwandlung in Caramelan vollständiger, zugleich aber beginnt auch schon die Zersetzung desselben. Bei langsam gesteigerter Erhitzung bilden sich erst bei der Glühhitze permanente Gase. Bei der Destillation ist die zuerst übergehende Flüssigkeit gelblich, durchdringend und die Augen reizend riechend und schwach sauer reagirend, später wird sie stärker gefärbt und trübe, und das zuletzt Uebergehende ist dickflüssiger und saurer; das wässerige Destillat klärt sich bei ruhigem Stehen unter Ausscheidung eines schweren dickflüssigen dunkelbraunen Oels. Bei Destillation von 2 bis 3 Pfund Zucker in einer geräumigen kupfernen Blase erhielt Völckel 50 bis 54 pC. saures wäs-

(1) In der S. 559 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 59; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 423.

Zucker. seriges Destillat, und 32 bis 34 pC. aufgeblähte Kohle blieben zurück. — Als das wässerige Destillat sammt dem abgeschiedenen Oel destillirt wurde, ging zuerst, noch unter 100°, eine gelbliche Flüssigkeit über, in welcher Völckel aufser Aceton auch etwas Aldehyd vermuthet (Holzgeist oder essigs. Methyloxyd liefs sich darin nicht auffinden). Dann ging mit saurem Wasser ein gelbgefärbtes Oel über, welches für sich den Siedepunkt 160 bis 180° und das spec. Gew. 1,134 bis 1,150 bei 15° zeigte und nach Völckel aus mehreren Varietäten von Furfurol besteht, die sich nur durch ungleichen Siedepunkt unterscheiden (bei der Rectification desselben ging schon bei 100 bis 160° eine geringe Menge eines gelblichen Oels von 1,005 spec. Gew. über, welches mit etwas Ammoniak vermischt salpeters. Silberoxyd beim Erwärmen leicht reducirte und durch concentrirtes Kali unter heftiger Einwirkung zersetzt wurde, wobei ein brauner Körper und ein leichtes farbloses Oel entstanden). Die durch wiederholte Destillation und dann noch durch Schütteln mit Aether von flüchtigem Oel befreite wässerige Flüssigkeit enthält nach Völckel Essigsäure mit einer Substanz gepaart, die er mit Reichenbach's *Assamar* (1) für identisch hält; und von der Zersetzung dieser gepaarten Verbindung rühre es her, dafs bei jeder Destillation der sauren wässerigen Flüssigkeit etwas tiefbraun gefärbte, dickflüssige Substanz zurückbleibt, und beim Abdampfen mit überschüssigem Alkali Bräunung eintritt und durch Säuren dann eine braune flockige Substanz gefällt wird. Diese gepaarte Essigsäure lasse sich eben so wenig rein darstellen, wie die Salze derselben. — Zur Untersuchung der bei der Destillation der rohen sauren wässerigen Flüssigkeit zurückbleibenden theerartigen Substanz liefs Völckel, nachdem bei der Destillation $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Flüssigkeit übergegangen waren, den Rückstand erkalten, trennte zur Beseitigung der Zersetzungsproducte von flüchtigen

(1) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 1; Berzelius' Jahresber. XXV, 810.

Oelen das Ausgeschiedene von dem noch Flüssigen, und unterwarf letzteres einer neuen Destillation bei 120°. Hierbei blieb eine braunrothe, nach dem Erkalten dickflüssige Substanz von intensiv bitterem und zugleich noch saurem Geschmack, bei deren Behandlung mit Wasser eine rothbraune Substanz theilweise ungelöst blieb, die Völckel für ein Zersetzungsproduct des Assamars hält. Zur Darstellung des *Assamars* soll man die so erhaltene rothbraune wässerige Flüssigkeit genau mit kohlens. Natron (oder auch mit fein geriebener Kreide) neutralisiren, im Wasserbad abdampfen, den zurückbleibenden Syrup mit wasserfreiem Weingeist auskochen, aus dem erkalteten weingeistigen Decoct durch Zusatz von Aether, so lange noch Trübung erfolgt, das vorhandene essigs. Natron und die rothbraune Substanz ausfällen, das Filtrat im Wasserbad der Destillation unterwerfen, den zurückbleibenden braunen Syrup mit wasserfreiem Aether behandeln, die ätherische Lösung zur Trockne bringen, den rückständigen Syrup mit wenig Wasser behandeln und die gelbe wässerige Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten. Das Assamar (welches sich auch aus der mit kohlens. Natron oder kohlens. Kalk neutralisirten wässerigen Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether ausziehen lasse) bleibe als gelbrother dickflüssiger durchsichtiger Syrup zurück, der bei höherer Temperatur dünnflüssiger, aber bei 120° bereits zersetzt werde, und nicht in festen Zustand zu bringen sei. Völckel legt ihm die Formel $C_{20}H_{11}O_{11}$ bei; er fand es sehr hygroscopisch, hellgelb (im ganz reinen Zustand wahrscheinlich farblos), neutral. Reichenbach's Angaben entgegen fand er es leicht zersetzbar durch Säuren und Alkalien; durch Alkalien wird seine wässerige Lösung, namentlich beim Erwärmen, gebräunt, und verdünnte Säuren scheiden dann aus der erkalteten Flüssigkeit einen braunen Körper ab, der durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (wobei etwas Ameisensäure und eine kleine Menge eines nach Rum riechenden Oels übergehen) dunkler braun wird und

Zucker.

Zucker. nachher an Kali gebunden und durch verdünnte Salzsäure wieder abgeschieden die Zusammensetzung $C_{12}H_5O_5$ (bei 100° getrocknet) ergab; durch Kochen mit Salzsäure wird das Assamar zu Ulmin, und verhält sich in dieser Beziehung wie Zucker. — Dafs sich unter den Destillationsproducten des Zuckers theerartige, nicht mehr ohne Zersetzung flüchtige Substanzen befinden, erklärt Völckel daraus, dafs einzelne flüchtige Producte, namentlich das Furfurol, an heifseren Stellen des Destillationsapparats zersetzt, und diese nicht flüchtigen Zersetzungsproducte mechanisch mit übergerissen werden und sich in dem unzersetzt übergegangenen Furfurol lösen.

Sorbin. Pelouze (1) hat eine neue zuckerartige Substanz aus den Vogelbeeren erhalten. Diese enthalten neben anderen Substanzen Aepfelsäure, sauren äpfels. Kalk und Krümelzucker (Glucose), und ihr Saft geht bald in geistige Gährung über. Pelouze hielt es für möglich, dafs bei längerem Stehen des Saftes an der Luft sich in demselben Bernsteinsäure bilden könne; aber in Saft, der 13 bis 14 Monate lang der Luft ausgesetzt gewesen war, fand er keine Bernsteinsäure, sondern die von ihm als *Sorbin* bezeichnete eigenthümliche zuckerartige Substanz, von der es noch unentschieden ist, ob sie in den Vogelbeeren präexistirt oder ein Zersetzungsproduct ist. In dem Saft hatten sich wiederholt Absätze und Vegetationen gebildet, und die Flüssigkeit hatte sich dann wieder von selbst geklärt. Sie wurde decantirt und bei gelinder Wärme zu dicker Syrupconsistenz eingedampft; es schieden sich dann dunkelbraune Krystalle von Sorbin ab, die sich durch wiederholte Behandlung mit Kohle farblos erhalten liefsen. Das Sorbin krystallisirt nach Berthelot's Bestimmung rhombisch, in

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 222; Compt. rend. XXXIV, 377; Instit. 1852, 81; J. pharm. [3] XXI, 321; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 47; J. pr. Chem. LVI, 21; Pharm. Centr. 1852, 257; Chem. Soc. Qu. J. V, 281.

sogenannten Rectanguläroctaëdern $\breve{P}\infty . \bar{P}\infty$ mit 0 P; über 0 P ist $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 38^{0}49'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 37^{0}7'$; die Flächen zwischen 0 P und $\bar{P}\infty$ sind abgestumpft durch $m\bar{P}\infty$ ($m\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 164^{0}20'$). Die Krystalle sind hart, zwischen den Zähnen krachend, von 1,654 spec. Gew. bei 15°. Sie schmecken süfs, lösen sich etwa in dem halben Gewicht Wasser (das spec. Gew. der concentrirten Lösung ist 1,372 bei 15°), sehr wenig in siedendem Weingeist. In wässeriger Lösung dreht das Sorbin die Polarisationsebene des Lichts nach links; für den rothen Strahl bestimmte Berthelot bei 5° $[\alpha] = -35^{0},97$ (1), das Dispersionsvermögen fand er wie beim Quarz und Zucker; durch Temperaturerhöhung schien das Rotationsvermögen nur wenig zuzunehmen, durch Einwirkung von Salzsäure sich nicht zu ändern. Das krystallisirte Sorbin läfst sich ohne Gewichtsverlust bis zum Schmelzen erhitzen; es enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nach gleichen Aequivalenten, und seine Formel ist nach Pelouze wahrscheinlich $C_{12}H_{12}O_{12}$. Für einen bei Zusatz einer schwach ammoniakalischen Lösung von essigs. Bleioxyd zu einer überschüssigen Lösung von Sorbin erhaltenen weifsen, nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° (wobei er unter Ausstofsung eines Geruchs nach gebranntem Zucker unerheblich verändert wird) schwach-gelblichen Niederschlag betrachtet Pelouze die Formel 4 PbO, $C_{12}H_{9}O_{9}$ als die wahrscheinlichste (gefunden 73,63 bis 75,39 pC. Bleioxyd, 11,2 Kohlenstoff und 1,48 Wasserstoff). Mit Chlornatrium geht das Sorbin eine Verbindung ein, die in mikroscopischen Würfeln zu krystallisiren scheint. Es ist nicht gährungsfähig. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es nicht verändert, durch concentrirte wird es erst rothgelb und bei gelindem Erwärmen zu einer kohligen Masse. Durch die Einwirkung von Salpetersäure giebt es über die Hälfte seines Gewichts an Oxalsäure. Wasser, welches auch nur sehr

Sorbin.

(1) Vgl. S. 164 dieses Berichts.

Sorbin. wenig Sorbin gelöst enthält, wird, unter Zusatz eines Alkalis erwärmt, stark gelb gefärbt und nach gebranntem Zucker riechend. Wässeriges Sorbin löst ziemlich viel Kalk, und die Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelb und scheidet einen flockigen Niederschlag aus; gegen Baryt und Bleioxyd verhält es sich ähnlich; es löst Kupferoxydhydrat, und aus der intensiv blauen Lösung scheidet sich allmälig Kupferoxydul aus (auf eine Lösung von weins. Kupferoxyd und Kali wirkt das Sorbin schon in der Kälte reducirend). Basisch-essigs. Bleioxyd wird durch Sorbin nicht getrübt; auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein weifser Niederschlag. — Auf Platinblech erhitzt schmilzt das Sorbin, färbt sich dann gelb, riecht stark nach gebranntem Zucker und hinterläfst eine voluminöse Kohle. Bei allmäligem Erhitzen entwickelt es schwach sauer reagirende Wasserdämpfe, und bei längerem Erwärmen auf 150 bis 180° läfst es einen dunkelrothen Rückstand, der hauptsächlich aus einer als *Sorbinsäure* bezeichneten Substanz besteht. Diese wird aus der Lösung des Rückstands in Kali oder Ammoniak durch überschüssige verdünnte Salzsäure in intensiv-rothen Flocken gefällt, und bei 120 bis 150° getrocknet. Die Sorbinsäure ist amorph, dunkelroth bis ins Schwarze, unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren, leichtlöslich in Alkalien zu sepiafarbigen Flüssigkeiten. In den löslichen sorbins. Salzen bringen Kalk-, Baryt-, Thonerde-, Eisen-, Zinn-, Gold- und Platinsalze voluminöse gelblich-rothe Niederschläge hervor; schwefels. Kupferoxyd einen gelblich-grünen, in überschüssigem Ammoniak mit intensiv-grüner Färbung löslichen Niederschlag; Kobaltsalze einen ockerbraunen, in überschüssigem Ammoniak unlöslichen Niederschlag; Nickelsalze einen röthlichbraunen, in Ammoniak unter rother Färbung leichtlöslichen Niederschlag. Die Zusammensetzung der Sorbinsäure entsprach der Formel $C_{32}H_{18}O_{15}$, der Bleioxydgehalt des Bleisalzes der Formel $3\,PbO, C_{32}H_{18}O_{15}$.

Lhermite (1) theilt mit, dafs der Mannit mit der Zeit röthlich, klebrig und durchsichtig werde, an der Luft zerfliefse, und dann wie Zucker der geistigen Gährung fähig sei. So gut der Mannit durch den oxydirenden Einflufs der Luft zu Zucker werde, meint Lhermite, so gut könne wohl auch Zucker unter desoxydirenden Einflüssen zu Mannit werden, und hierauf beruhe wohl das Vorkommen von Mannit im Runkelrübensaft. Mannit.

Ueber die Stärkmehlbläschen des Weizenkorns hat Maschke (2), über die der Kartoffeln A. G. C. Martin (3) Beobachtungen veröffentlicht. — Mittheilungen über das Jodstärkmehl, namentlich als pharmaceutisches Präparat, machten Magnes-Lahens (4), Seput (5) und Soubeiran (6), über die Farbenveränderung desselben beim Erhitzen mit Wasser auch Geubel (7). Stärkmehl.

Nach Barreswil und Rilliet (8) schwillt Cellulose (schwedisches Filtrirpapier) in concentrirte heifse Chlorzinklösung eingetaucht auf und löst sich dann; der Bildung von Zucker, der dann weiter verändert werde, gehe die Entstehung einer Modification voraus, die durch Jod intensiv gebläut werde. Cellulose.

A. Knop und W. Knop (9) haben Mittheilungen gemacht über das Verhalten des Nitrozuckers (10) und des Nitromannits (11) zu reducirenden Mitteln. — Der *Nitrozucker* wird unter Wasser weich, giebt an der Luft zwischen zwei Glasplatten gedrückt fortwährend salpetersäurehaltige Flüssigkeit aus, verbreitet keine salpetrigen Dämpfe. In einer Mischung von Alkohol und Aether, doch nur bei Nitrozucker und Nitromannit.

(1) Compt. rend. XXXIV, 114; Pharm. Centr. 1852, 160. — (2) J. pr. Chem. LVI, 400; Pharm. Centr. 1852, 609. — (3) Phil. Mag. [4] III, 277. — (4) J. pharm. [3] XXI, 13. — (5) J. pharm. [3] XXI, 202. — (6) J. pharm. [3] XXI, 329. — (7) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 337. — (8) J. pharm. [3] XXI, 205; J. pr. Chem. LVI, 58. — (9) Pharm. Centr. 1852, 423; J. pr. Chem. LVI, 334; vorläufige Anzeige Pharm. Centr. 1852, 129. — (10) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1146; f. 1849, 469 f. — (11) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1145; f. 1849, 466 ff.; f. 1851, 552.

Nitrozucker und Nitromannit.

einem gewissen Verhältnifs beider Flüssigkeiten, löst er sich zu homogener Flüssigkeit; in anders zusammengesetzten Mischungen bildet er zwei farblose Schichten. Bei mehrstündigem Kochen der Flüssigkeit mit schwefligs. Ammoniak wird der Nitrozucker, doch nicht leicht vollständig, zersetzt, und es entwickelt sich neben schwefligs. Ammoniak, Aether- und Alkoholdampf salpetrigs. Aethyloxyd, kohlens. Ammoniak und hauptsächlich Stickgas mit nur wenig Stickoxydgas, während die Flüssigkeit fortwährend farblos bleibt. Vollständiger gelingt diese Zersetzung, wenn man den Nitrozucker in weingeistig-ätherischer Lösung mit überschüssiger Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak versetzt, die gefüllte und mit Gasleitungsrohr versehene Flasche 2 Tage lang in der Sonne stehen läfst und dann im Wasserbad erhitzt. Es entwickelt sich hierbei nur wenig Gas, hauptsächlich Stickgas', mit den Dämpfen der oben genannten Substanzen, und in der Flüssigkeit bleibt neben überschüssigem Kupferchlorür Kupferchlorid-Ammoniak, kohlens. Ammoniak und viel salpetrigs. Ammoniak; aller Kohlenstoff wird zu Kohlensäure, und aufser Ammoniak bildet sich keine andere flüchtige Base. — Aus dem *Nitromannit* treibt concentrirte, mit 2 bis 4 pC. Wasser verdünnte Schwefelsäure farblose Dämpfe von Salpetersäure aus. Der Nitromannit wird durch schwefligs. Ammoniak selbst bei mehrstündigem Sieden nur unvollständig zersetzt; die Flüssigkeit enthält viel schwefels. Ammoniak nebst salpeters. und salpetrigs. Ammoniak; die Erscheinungen sind sonst, und auch bei Anwendung einer Mischung von schwefligs. Ammoniak und Kupferchlorür-Ammoniak, entsprechend wie beim Nitrozucker, nur dafs beim Nitromannit wirklich Mannit regenerirt wird.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

Béchamp (1) giebt an, in Aether lösliche Schiefsbaumwolle erhalte man nur bei Einwirkung des noch war-

(1) Compt. rend. XXXV, 473; Instit. 1852, 318; J. pharm. [3] XXII, 440; J. pr. Chem. LVIII, 15; Pharm. Centr. 1852, 823; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 207.

men Gemisches von Schwefelsäure und Salpeter auf Baumwolle, während bei Einwirkung des erkalteten Gemisches ein zwar explosives, aber nicht in Aether lösliches Präparat entstehe; letzteres könne man durch Eintauchen in ein noch heifses Gemische löslich machen. — Die zähe Lösung von 2 Th. Schiefsbaumwolle in 80 Th. Aether und 30 Th. 86procentigem Weingeist wurde bei längerem Einleiten von Ammoniakgas dünnflüssig; Schwefelwasserstoff fällte aus dieser Flüssigkeit einen gelben, in 90procentigem Weingeist unlöslichen, in Wasser theilweise löslichen Niederschlag. Bei Zusatz der ammoniakalischen Flüssigkeit zu dem 15- bis 20fachen Volum Wasser schlug sich ein weifses, in Wasser unlösliches und bei längerer Berührung mit Wasser sich nicht veränderndes Pulver nieder, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 20° und dann bei 100° sich ohne Veränderung aufheben liefs, erhitzt erst bei einer höheren Temperatur, als das Pyroxylin, unter Entwickelung salpetriger Dämpfe und Zurücklassung von Kohle abbrannte, sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Gasentwickelung, in heifser rauchender Salzsäure unter Chlorentwickelung auflöste; in dem Wasser, in welchem dieses weifse Pulver sich ausgeschieden hatte, war salpeters. Ammoniak gelöst; die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten weifsen Pulvers fand Béchamp entsprechend der Formel $C_{24}H_{17}O_{17}$, 4 NO_5 (in dem bei 20° getrockneten ist noch 1 Aeq. Wasser enthalten), und er glaubt darin eine Stütze für die von Pelouze (1) der Schiefsbaumwolle zugeschriebene Zusammensetzung $C_{24}H_{17}O_{17}$, 5 NO_5 zu sehen. Béchamp selbst schlägt für letztere Substanz als rationelle Formel $C_{24}H_{17}(NO_4)_4O_{21}$, NO_5 vor, für das von ihm erhaltene weifse Pulver (bei 100° getrocknet) $C_{24}H_{17}(NO_4)_4O_{21}$. Entsprechende Resultate habe er mit anderen ähnlichen Nitroverbindungen erhalten.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1135.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

J. H. Gladstone (1) hat Erfahrungen darüber mitgetheilt, wie sich Schiefsbaumwolle und andere ähnliche explosive Substanzen bei längerem (4jährigem) Aufbewahren in Hinsicht auf Selbstzersetzung verhielten. Die gewöhnliche Schiefsbaumwolle betrachtet er als ein Gemenge von $C_{24}H_{15}(NO_4)_5O_{20}$ (rein darstellbar durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und concentrirter Schwefelsäure auf Baumwolle, unlöslich in Aether) und $C_{24}H_{17}(NO_4)_3O_{20}$ (rein darstellbar durch Lösen von Baumwolle in Salpetersäure von etwa 1,45 spec. Gew. und Fällen mit Wasser, löslich in Aether); ersteres erlitt bei mehrjährigem Aufbewahren keine Zersetzung, letzteres entwickelte, wenn es nicht ganz vor Licht geschützt war, nach einigen Jahren plötzlich salpetrige Dämpfe und hinterliefs eine gummiartige Masse. — Aus Stärkmehl erhaltene Präparate zeigten sich theilweise zersetzt, Nitromannit und Nitrozucker nur wenig, die aus Gummi erhaltene Verbindung gar nicht. — Gladstone erinnert noch, dafs gute Schiefsbaumwolle, einige Zeit etwas über 100° erhitzt, sich unter Entwickelung des Geruchs nach salpetrigen Dämpfen bräunt und dann bei einer niedrigeren Temperatur explodirt, als vorher.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe.

Populin.

Piria (2) hat einige Versuche mit der von Braconnot (3) in der Rinde und den Blättern der Zitterpappel (*Populus tremula*) entdeckten und als *Populin* bezeichneten eigenthümlichen Substanz angestellt, welche viele Analogien mit dem in derselben Pflanze sich findenden Salicin zeigt. Piria fand, dafs das Populin durch Synaptase nicht verändert wird, dafs es aber unter Einwirkung eines Gemi-

(1) Pharm. J. Trans. XI, 401. — (2) Compt. rend. XXXIV, 138; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 278; Instit. 1852, 25; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 245; J. pr. Chem. LV, 321; Pharm. Centr. 1852, 151; Chem. Soc. Qu. J. V, 8. — (3) Ann. ch. phys. [2] XLIV, 296; Berzelius' Jahresber. XI, 286.

sches von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure viel Salicylwasserstoff (salicylige Säure) giebt, und dafs es sich bei der Behandlung mit Säuren zu Saliretin, Benzoësäure und Traubenzucker zersetzt; beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bildet es Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Oxalsäure. Piria betrachtet nach diesen Zersetzungen das Populin als aus Saligenin, Benzoësäure und Traubenzucker gebildet, wo denn das Saligenin mit Säuren Saliretin und mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure Salicylwasserstoff gebe, und er fand eine Bestätigung dieser Ansicht in der Zusammensetzung des Populins, die sich für die bei 100° getrocknete Substanz = $C_{40}H_{22}O_{16}$ = $C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 4\,HO$ ergab (bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet enthält das Populin noch 4 Aeq. Wasser). Es liefse sich auch betrachten als Benzoësäure + Salicin − 2 Aeq. Wasser ($C_{40}H_{22}O_{16}$ = $C_{14}H_6O_4 + C_{26}H_{18}O_{14} - 2\,HO$). Die Darstellung von Salicin aus dem Populin bewirkte Piria durch Kochen des letzteren mit Barytwasser, wo sich bald eine farblose Lösung bildet, die nach der Abscheidung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure nur benzoës. Baryt und Salicin enthält. Piria hofft auch, das Populin durch Behandlung des Salicins mit Chlorbenzoyl künstlich darstellen zu können. — Kalte verdünnte Salpetersäure scheint auf das Populin nicht einzuwirken. In Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. löst sich das Populin, und nach einigen Augenblicken scheidet sich aus der Lösung in kurzen Nadeln eine Substanz ab, welche Piria als *Benzohelicin* bezeichnet und für $C_{40}H_{20}O_{16}$, eine Verbindung von Benzoësäure, Salicylwasserstoff und Zucker, hält ($C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 4\,HO = C_{40}H_{20}O_{16}$). Aus dem Benzohelicin erhält man durch Kochen mit caustischer Magnesia, welche die Benzoësäure entzieht, Helicin. Da das Benzohelicin zum Helicin in derselben Beziehung steht, wie das Populin zum Salicin, so hält Piria die Bezeichnung *Benzosalicin* für das Populin für passend.

Populin.

Populin. Biot (1) hat erörtert, welche Untersuchungen sich an die Bestimmung knüpfen, ob das Populin und ebenso ob das daraus darzustellende Salicin die Polarisationsebene des Lichtes drehe oder nicht. Wir brauchen auf eine Berichterstattung hierüber nicht einzugehen, da durch spätere Untersuchungen von Biot und Pasteur (vgl. S. 179 dieses Berichts) die von Biot zuerst gestellten Fragen beantwortet sind.

Amygdalin. Wicke (2) hat seine Versuche über das Vorkommen von Amygdalin in Pflanzen in derselben Weise wie früher (3) fortgesetzt. Er fand, dafs in den Knospen und Rinden der im Folgenden genannten Gewächse das Amygdalin schon im Herbst (die neuen Versuche wurden im December angestellt) abgelagert wird, und er vermuthet, dafs es bei den Amygdaleen und den Pomaceen sich an der Zellenbildung betheiligt. Bei *Sorbus aucuparia* war schon beim Abschälen der Rinde oder dem Zerquetschen der Knospen ein ziemlich starker Geruch nach Blausäure wahrzunehmen; das Destillat der Knospen enthielt Tröpfchen von Bittermandelöl und gab, wie auch das Destillat der Rinde, einen starken Niederschlag von Berlinerblau. Bei *Sorbus hybrida* enthielt die frische Rinde wenig, die Knospen etwas mehr Blausäure; dasselbe zeigte sich bei *Amelanchier vulgaris*. Die Rinde von *Cotoneaster vulgaris* enthielt erheblich Blausäure und das Destillat auch Oeltröpfchen; in den verkümmerten Knospen war keine Blausäure nachzuweisen. Aufser diesen Pomaceen untersuchte Wicke auch einige Amygdaleen; das Destillat der Knospen von *Prunus Mahaleb* enthielt keine Blausäure, aber das der Rinde und der Knospen von *Prunus Padus* roch stark nach Blausäure und enthielt auch erheblich flüchtiges Oel.

Sinapin (Schwefelcyansinapin.) Babo (4) hat Untersuchungen über das Sinapin mitgetheilt, die er zum Theil gemeinschaftlich mit Hirsch-

(1) Compt. rend. XXXIV, 149; Instit. 1852, 33; J. pr. Chem. LVI, 56; Pharm. Centr. 1852, 233. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 241. — (3) Jahresber. f. 1851, 574. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 10; im

brunn anstellte. Die gewöhnlich mit diesem Namen bezeichnete Substanz unterscheiden sie genauer als *Schwefelcyansinapin*. Kleinere Mengen dieses Körpers lassen sich leicht, im Wesentlichen nach Winckler's Verfahren, so darstellen, dafs man den getrockneten, fein gepulverten Senf durch Ausziehen mit Aether vollständig von Oel befreit, den aufgesogenen Aether durch Erwärmen verjagt, den Senf dann mit wasserfreiem Weingeist in der Kälte behandelt, bis sich der Weingeist nicht mehr rothgelb, sondern nur noch hellgelb färbt (wodurch eine durch Aether fällbare braune Schwefelverbindung ausgezogen wird), und dann mit 90procentigem Weingeist wiederholt auskocht und ausprefst; aus den letzteren heifs filtrirten Auszügen scheidet sich nach dem Abdestilliren eines Theils des Weingeists das Schwefelcyansinapin in farblosen Krystallen aus, und die Mutterlaugen geben nach weiterem Abdampfen, besonders auf Zusatz von Schwefelcyankalium, noch etwas davon (1 Pfund Senf gab auf diese Art etwa 0,5 Grm. Schwefelcyansinapin). — Bei Bearbeitung gröfserer Mengen Senf wurde folgendes Verfahren am vortheilhaftesten gefunden. Gelbes Senfmehl wird durch Auspressen möglichst von fettem Oel befreit, der Rückstand zuerst mit kaltem, dann mit heifsem 85procentigem Weingeist erschöpft, und von beiden vereinigten Extracten der gröfste Theil des Weingeists im Kochsalzbad abdestillirt, bis eine Probe des Rückstands sich beim Erkalten in zwei ungefähr gleiche Schichten von Oel und der Lösung des Schwefelcyansinapins theilt (auf die richtige Concentration kommt viel an, aber sie ist schwierig zu treffen); man trennt nach dem Erkalten beide Schichten, und läfst aus der specifisch-schwereren das Schwefelcyansinapin herauskrystallisiren. Diefs geht langsam vor sich, und die Flüssigkeit wird dabei oft so dickflüssig, dafs sie sich nicht filtriren läfst. Man kann

Sinapin (Schwefelcyansinapin).

Ausz. Pharm. Centr. 1852, 916; J. pr. Chem. LVIII, 283; Chem. Gaz. 1853, 81; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 108; J. pharm. [3] XXIII, 394.

Sinapin (Schwefelcyansinapin).

mit etwas Weingeist verdünnen, wo aber auch wieder etwas Schwefelcyansinapin gelöst wird; am zweckmäfsigsten treibt man die Mutterlauge (1) von den Krystallen weg mittelst der Centrifugalkraft durch ein Leinwandfilter, wiederholt diefs nach dem Befeuchten des Rückstands mit etwas Weingeist, und prefst stark zwischen Fliefspapier. Der Rückstand wird aus heifsem 90procentigem Weingeist umkrystallisirt, und in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst mit Thierkohle behandelt; aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten das Schwefelcyansinapin in farblosen oder schwach gelblichen büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Dieses ist schwerlöslich in kaltem Wasser und Weingeist, leichtlöslich in diesen beiden Flüssigkeiten in der Hitze, fast unlöslich in Aether. Die beiden ersteren Lösungen sind stets gelblich, werden aber auf Zusatz eines Tropfens einer Säure fast farblos; die heifs gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Das Schwefelcyansinapin läfst sich ohne Veränderung auf 130° erhitzen, schmilzt bei dieser Temperatur zu einer gelben, amorph erstarrenden Flüssigkeit, bräunt sich bei höherer Temperatur unter Ausstofsung übelriechender Dämpfe, entwickelt bei weiterem Erhitzen eine flüchtige Base, dann Gase und brenzliche Oele, die mit leuchtender Flamme unter Bildung von schwefliger Säure verbrennen, und hinterläfst eine glänzende Kohle. Bei 110° getrocknet ergab es die Zusammensetzung $C_{34}H_{25}N_2S_2O_{10}$. Es scheint sich nicht direct mit anderen Körpern zu verbinden. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es leicht, beim Erhitzen unter Verkohlung und Entwickelung von Schwefelcyanwasserstoff gelöst;

(1) Die Mutterlauge enthält noch eine erhebliche Quantität Schwefelcyansinapin, das sich aber beim Verdampfen leicht unter Entwickelung von Schwefelcyanwasserstoff zersetzt. Durch Zusatz einer weingeistigen Lösung von Schwefelcyankalium zu dieser Mutterlauge erhielt Babo noch erhebliche Quantitäten Schwefelcyansinapin, und er fand es auch vortheilhaft, das weingeistige Extract gleich nach dem Eindampfen bis zu dem oben angegebenen Punkt mit Schwefelcyankalium zu versetzen.

beim Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich gleichfalls Schwefelcyanwasserstoff, und die erkaltete Flüssigkeit gesteht zu einer gallertartigen Masse, aus welcher sich mit der Zeit Krystallnadeln oder Plättchen absetzen. In concentrirter Salzsäure löst es sich gleichfalls unter Entwickelung von Schwefelcyanwasserstoff, und bei vorsichtigem Verdampfen bleibt ein krystallinischer Rückstand; aus der Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt es gröfstentheils unverändert. Durch Salpetersäure wird es dunkelroth, beim Erhitzen gelb gefärbt, und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Durch Alkalien und alkalische Erden wird es unter intensiv gelber Färbung gelöst; dieselbe Färbung bringen auch kohlens. Alkalien, kohlens. Erden, basisch-essigs. Bleioxyd und reines Bleioxyd hervor; die geringste Menge Ammoniak reicht hin, die Färbung der Lösung zu bewirken. Wird der alkalischen Lösung sogleich eine Säure zugesetzt, so scheidet sich bei hinreichender Concentration Schwefelcyansinapin unverändert wieder aus; bei dem Kochen der alkalischen Lösung wird aber dasselbe zersetzt. Sinapin (Schwefelcyansinapin).

Aus der gekochten Lösung von Sinapin in wässerigem Kali fällt Salzsäure einen Niederschlag, welcher sich durch Umkrystallisiren aus heifsem 60procentigem Weingeist und Behandlung mit Thierkohle reinigen läfst (bei längerem Stehen der Lösung an der Luft tritt theilweise Zersetzung unter rothbrauner Färbung ein) und in kleinen Prismen krystallisirt. Diese als *Sinapinsäure* bezeichnete Verbindung löst sich schwer in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in heifsem, nicht in Aether; sie ist fast unlöslich in Säuren, bildet aber mit den Alkalien leicht lösliche und krystallisirbare, mit den Erden und schweren Metalloxyden schwer lösliche Verbindungen, die alle, mit Ausnahme des Barytsalzes, sich sehr leicht zersetzen. Sie schmilzt bei 150 bis 200° und erstarrt krystallinisch; bei stärkerer Erhitzung färbt sie sich braun und ein farbloses Oel destillirt über, das, wie auch der Rückstand, mit Ammoniakgas eine krystal-

Sinapin (Schwefelcyansinapin). linische, in Wasser schwerlösliche gelbliche Substanz bildet. Mit Salpetersäure färbt sich die Sinapinsäure wie das Schwefelcyansinapin; es scheinen Oxalsäure und eine Nitroverbindung gebildet zu werden. Durch Chlorwasser wird die Säure, ohne gelöst zu werden, namentlich beim Erwärmen, rosenroth und dann purpurroth gefärbt. Die Sinapinsäure, die der Erythrinsäure (1) nahe steht, ergab bei 110° getrocknet die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}O_{10}$, das eben so getrocknete Barytsalz (dargestellt durch Kochen der Sinapinsäure mit überschüssigem Barytwasser bei abgehaltener Luft und Auswaschen des noch heifs abfiltrirten Rückstands mit kohlensäurefreiem Wasser; oder durch Zersetzen des sinapins. Ammoniaks mit Chlorbaryum) 2 BaO, $C_{22}H_{10}O_8$. Die Lösung der Sinapinsäure in Kali oder Natron färbt sich, namentlich wenn neutral, an der Luft rasch roth, grün und braun; die Lösung des Ammoniaksalzes rothbraun. Das Kalisalz wird aus seiner Lösung durch wasserfreien Weingeist in irisirenden, an der Luft sich rasch verändernden Blättchen gefällt; es fällt Chlorcalcium, Chlorbaryum und Alaun weifs (die Niederschläge werden durch Chlorwasser rosenroth, dann schmutzig violett), Eisenchlorid rosenroth oder purpurroth (die überstehende Flüssigkeit enthält Eisenoxydul). Aus den zuerst farblosen Salzen mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd wird besonders bei Zusatz von Alkali rasch Metall reducirt; Goldchlorid wird sogleich reducirt.

Bei dem Kochen der Lösung von Schwefelcyansinapin in Barytwasser bildet sich gleichfalls Sinapinsäure, die sich in Verbindung mit Baryt als gelblicher Niederschlag abscheidet; in der entfärbten Lösung bleibt Schwefelcyanwasserstoff und eine als *Sinkalin* bezeichnete Base. Zur Darstellung der letzteren wurde Schwefelcyansinapin mit Barytwasser erhitzt, bis sich alle Sinapinsäure als Barytsalz ausgeschieden hatte, aus dem mit Schwefelsäure versetzten

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 753.

Filtrat der Schwefelcyanwasserstoff durch Fällen mittelst einer Lösung von schwefels. Eisenoxydul und schwefels. Kupferoxydul entfernt, aus der filtrirten Flüssigkeit die überschüssige Schwefelsäure, das Kupferoxyd und die Oxyde des Eisens durch Baryt gefällt, aus dem Filtrat der überschüssige Baryt durch Kohlensäure abgeschieden, und die abermals filtrirte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Das kohlens. Sinkalin blieb als eine zerfliefsliche farblose Krystallmasse. Zur Isolirung der Base digerirt man das salzs. Salz mit Silberoxyd; das im Wasserbad oder im leeren Raume verdunstete Filtrat hinterläfst eine farblose oder schwach bräunliche, stark caustische, Kohlensäure und Wasser aus der Luft rasch anziehende Krystallmasse, die beim Erhitzen den Geruch des Methylamins verbreitet und Kohle hinterläfst. Das Sinkalin fällt alle Metalloxyde, auch Baryt, Kalk und Quecksilberoxyd; Thonerde und Chromoxyd lösen sich im Ueberschufs desselben, und das Chromoxyd wird beim Erhitzen dieser Lösung wieder gefällt. Das Sinkalin löst Schwefel, und aus der Lösung fällen Säuren Schwefelmilch unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Auch seine Salze sind zerfliefslich. Beim Verdampfen der Lösung von salzs. Salz und Platinchlorid krystallisirt das Platindoppelsalz $C_{10}H_{14}NO_2$, $HCl + PtCl_2 + 2\,HO$ (die 2 Aeq. Wasser entweichen bei 110°) in orangefarbenen Prismen, bei sehr langsamem Verdunsten in sechsseitigen Tafeln; das Golddoppelsalz scheidet sich als gelbes Krystallpulver aus und krystallisirt aus der Lösung in siedendem Wasser in federförmigen vereinigten Krystallnadeln und Plättchen, bei 110° getrocknet $C_{10}H_{14}NO_2$, $HCl + AuCl_3$.

Sinapin (Schwefelcyansinapin).

Für die Zersetzung des Schwefelcyansinapins durch kochendes Barytwasser giebt Babo die Gleichung: $C_{34}H_{25}N_2S_2O_{10} + 3\,BaO = BaC_2NS_2 + C_{10}H_{14}NO_2, HO + 2\,BaO, C_{22}H_{10}O_8$. Er läfst es unentschieden, ob das Schwefelcyansinapin als das sinapins. Salz einer aus Sinkalin und Schwefelcyanwasserstoff gepaarten Base anzusehen ist, oder als die Schwe-

Sinapin (Schwefelcyansinapin).

felcyanverbindung einer Base, welche die Elemente des Sinkalins und der Sinapinsäure enthält, neigt indefs doch mehr zu letzterer Ansicht hin. Er theilt eine Beobachtung Will's mit, dafs zwei Modificationen des Schwefelcyansinapins existiren, deren eine die Eisenoxydsalze sogleich, die andere hingegen erst beim Erwärmen röthet (alle im Vorstehenden angegebenen Versuche wurden mit der ersteren Modification angestellt; die andere Modification, die aus dem durch kochenden Weingeist aus mit Aether erschöpftem Senf erhaltenen Extract zuerst beim Erkalten auskrystallisirte, zeigt gegen alle übrigen Reagentien dasselbe Verhalten, wie die erste).

Babo erinnert an Will's Beobachtung (1), dafs salpeters. Silberoxyd aus dem Schwefelcyansinapin Schwefelcyansilber fällt. Er theilt ferner — als dafür sprechend, dafs das Schwefelcyansinapin als die Schwefelcyanverbindung einer gepaarten Base, die als *Sinapin* zu benennen wäre, zu betrachten sei — eine andere von Will wahrgenommene Reaction mit. Setzt man nämlich zu heifser concentrirter Lösung von Schwefelcyansinapin in 90procentigem Weingeist etwas concentrirte Schwefelsäure, so scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit rectanguläre Blättchen aus, die Babo als ein saures Salz dieser als *Sinapin* zu benennenden Base betrachtet; mit wasserfreiem Weingeist ausgewaschen, aus Wasser und Weingeist mehrmals umkrystallisirt und bei 110° getrocknet ergab diese Verbindung die Zusammensetzung $C_{32}H_{26}NO_{12}, 2\,SO_3 = C_{32}H_{24}NO_{10}, HO, SO_3 + HO, SO_3$ (krystallisirt enthält sie noch 4 Aeq. Wasser), wonach Babo ihre Bildung durch die Gleichung $C_{34}H_{25}N_2S_2O_{10} + 2\,HO + 2\,SO_3 = C_{32}H_{26}NO_{12}, 2\,SO_3 + C_2NS_2H$ erklärt; sie reagirt stark sauer, ist leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist, fast unlöslich in Aether. Bei Zusatz von Barytwasser zu der Lösung dieses Salzes tritt, sobald das zweite Aeq. Schwefelsäure neu-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 213 f.

tralisirt ist, intensiv gelbe Färbung ein, und durch Ausfällen aller Schwefelsäure erhält man eine intensiv gelbe, deutlich alkalisch reagirende, viele Metalloxyde fällende Lösung der in der sauren Verbindung enthaltenen Base, die aber beim Verdunsten grüne, rothe und dann braune Färbung annimmt und einen nicht krystallisirbaren Rückstand läfst; auch durch Weingeist oder Aether läfst sich aus der wässerigen Lösung diese Base nicht ausfällen. Bei Versuchen, die Abscheidung der Base mittelst Bleioxydhydrat zu bewirken, schien sie mit diesem sich zu verbinden; es bildete sich eine gallertartige, in siedendem Wasser etwas lösliche Bleiverbindung. Bei dem Kochen der Lösung des sauren schwefels. Sinapins mit überschüssigem Baryt oder Kali bildet sich sogleich sinapins. Salz und Sinkalin. Die Salze des Sinapins sind farblos und weniger leicht zersetzbar als die freie Base. Das neutrale schwefels. Salz, aus dem sauren durch Ausfällen der Hälfte der Schwefelsäure mittelst Baryt und Verdampfen des Filtrats dargestellt, bildet eine farblose, leichtlösliche Krystallmasse. Das salzs. und das salpeters. Salz, aus dem vorigen durch Zersetzung mit Chlorbaryum oder salpeters. Baryt dargestellt, krystallisiren in feinen leicht löslichen Nadeln; das salzs. Salz giebt mit Platinchlorid einen harzartigen, beim geringsten Erwärmen sich bräunenden und zersetzenden Niederschlag; das salpeters. Salz kann auch durch Fällung einer siedenden Lösung von Schwefelcyansinapin mit salpeters. Silberoxyd, bis eben eine Reduction von Silber erfolgt, gebildet werden. Bei dem Erwärmen eines dieser Salze mit einer Lösung von Schwefelcyankalium bildet sich wieder Schwefelcyansinapin.

Sinapin (Schwefelcyansinapin).

Hinsichtlich des Verhaltens des Schwefelcyansinapins gegen Emulsin oder Synaptase ist Babo noch nicht zu genügenden Resultaten gekommen; mit Sicherheit glaubt er aber gefunden zu haben, dafs in dem gelben Senf noch eine andere schwefelhaltige Verbindung enthalten ist, welche die so leicht eintretende Zersetzung des Schwefelcyansina-

pins einleite und bei der Senfölbildung eine wichtigere Rolle spiele, als das Schwefelcyansinapin.

Physalin. Dessaignes und Chautard (1) haben den Bitterstoff von *Physalis alkekengi* untersucht. Sie erschöpften die Blätter mit Wasser und schüttelten den wässerigen Auszug zweimal längere Zeit mit Chloroform, aus welchem sich dann der Bitterstoff, den sie als *Physalin* bezeichnen, als weifses Pulver ausschied; dieses wurde durch Lösen in heifsem Weingeist, Behandeln der Lösung mit wenig Kohle und Ausfällen des Filtrats mit Wasser gereinigt. Das Physalin ist amorph, schwach-gelblich, erst schwach dann anhaltend bitter schmeckend; es erweicht gegen 180° und kommt bei 190° in teigiges Schmelzen, färbt sich aber auch dann und wird blasig; es brennt mit rufsiger Flamme ohne einen Rückstand zu hinterlassen; es löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser, wenig in Aether, leicht in Chloroform und in Alkohol. Mit Säuren verbindet es sich nicht; in warmer Ammoniakflüssigkeit löst es sich leicht, ohne beim Abdampfen Ammoniak zurück zu halten. Es ist stickstofffrei; seine Zusammensetzung (nach dem Trocknen im leeren Raume) entsprach der Formel $C_{28}H_{16}O_{10}$. Seine weingeistige Lösung wird nicht durch ammoniakalisches salpeters. Silberoxyd gefällt; mit essigs. Bleioxyd und Ammoniak giebt sie einen gelblichen flockigen Niederschlag, dessen Oxydgehalt (nach dem Trocknen im leeren Raume) der Formel $C_{28}H_{15}O_9$, 3 PbO ungefähr entsprach (gefunden 54,3 pC. Bleioxyd). Dessaignes und Chautard machen auf die nahe Uebereinstimmung der für das Physalin und der von Scribe (2) für das Cnicin (aus Centaurea benedicta) gefundenen Zusammensetzung aufmerksam. — In den reifen Früchten der Physalis fanden sie Citronsäure.

Cubebin. Schuck (3) stellte Cubebin dar durch Ausziehen der mit $\frac{1}{6}$ Aetzkalk gemischten Cubeben mit Weingeist, Behandeln

(1) J. pharm. [3] XXI, 24; J. pr. Chem. LV, 323; N. Repert. Pharm. I, 216; Pharm. Centr. 1852, 814; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 593. — (2) Compt. rend. XV, 808; Berzelius' Jahresber. XXIII, 515. — (3) N. Repert. Pharm. I, 213.

des Abdampfrückstands des weingeistigen Extracts mit verdünntem Kali, Lösen des Rückstands in Weingeist, Kochen mit Thierkohle und Krystallisirenlassen; das Cubebin (nur 15 Gran wurden von 17 Unzen Cubeben erhalten) zeigte die von Soubeiran und Capitaine dafür angegebenen Eigenschaften; es schmolz bei 120°. Cubebin.

Lecocq (1) empfiehlt zur Darstellung von Santonin ohne Anwendung von Weingeist, das im Wesentlichen nach Calloud's (2) Verfahren dargestellte unreine Präparat nochmals an Kalk zu binden, die Lösung mit Thierkohle zu entfärben und mit Salzsäure zu zersetzen. Santonin.

Vogel d. j. und Wittwer (3) haben Versuche über den Einflufs der Vegetation auf den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre angestellt in der Art, dafs sie den Stengel mit den Blättern einer unversehrten Pflanze mittelst einer zusammengefügten Unterlage luftdicht in eine Glasglocke einschlossen, und mittelst eines Aspirators Luft ununterbrochen in die letztere und, nachdem sie mit der Pflanze in Berührung gewesen war, aus derselben heraus über Schwefelsäure und dann durch Aetzkali leiteten; gleichzeitig wurden stets Gegenversuche über den Kohlensäuregehalt von atmosphärischer Luft angestellt, die nicht mit lebenden Pflanzen in solcher Berührung gewesen war. Die Menge der durchgeleiteten Luft wurde mittelst des Aspirators nach dem Volum, die der Kohlensäure aus der Gewichtszunahme des Aetzkalis bestimmt. Es zeigte sich eine entschiedene Abnahme des Kohlensäuregehalts der Luft durch die Vegetation während der Tagesstunden, oft aber auch während der die Nacht einschliefsenden Zeiträume, Pflanzenchemie. Pflanzenathmen.

(1) J. chim. méd. [3] VIII, 600. — (2) Jahresber. f. 1849, 487. — (3) Aus den Abhandl. d. math.-phys. Classe der k. bayr. Acad. d. Wissensch. VI, 2. Abth., 265 in d. Centralblatt f. Naturwissensch. u. Anthropologie, 1853, 112.

Pflanzen-athmen.

welche letztere indefs (im März, April und Mai die Zeit von 6 bis 7 Uhr Abends bis 8 bis 9 Uhr Morgens umfassend) keineswegs den wahren Einflufs der Vegetation während der eigentlichen Nachtzeit repräsentiren konnten.

Garreau (1) betrachtet als das Resultat seiner neueren Untersuchungen über das Athmen der Pflanzen (2), dafs in ihnen, oder wenigstens in den Blättern und den jungen Trieben, gleichzeitig Oxydation einzelner ihrer Bestandtheile unter Bildung von Kohlensäure und Reduction von Kohlensäure vor sich gehe; die Bildung von Kohlensäure, die er dem Athmen der Thiere vergleicht, könne man leicht constatiren, wenn man in einem abgeschlossenen Raume Pflanzen bei Gegenwart von Barytwasser vegetiren lasse, wo selbst im Sonnenlicht kohlens. Baryt entstehe.

Ville (3) hat seine früheren Untersuchungen (4) über die Assimilation des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen und den Einflufs des Ammoniaks fortgesetzt. Er beharrt auch nach seinen neueren Versuchen, bei welchen er theilweise Pflanzen in ammoniakfreier Luft wachsen liefs und den Stickstoffgehalt der entwickelten Pflanzen mit dem des angewendeten Samens verglich, bei der Ansicht, dafs der freie Stickstoff der Atmosphäre zur Ernährung der Pflanzen verwendet werde. Hinsichtlich des Einflusses des Ammoniaks giebt er an, dafs durch Zusatz von $\frac{4}{10000}$ Ammoniakgas zu der Luft, in welcher die Pflanzen sich befinden, ihr Wachsthum beträchtlich befördert und die Erndte relativ stickstoffreicher werde. Beginne man die Anwendung des Ammoniakgases 2 bis 3 Monate vor dem Blühen der Pflanzen, so werde die Entwickelung derselben nicht gestört. Beginne man aber die Anwendung dieses Gases zur Zeit des Blühens, so werde dieses unterbrochen

(1) Compt. rend. XXXIV, 104. — (2) Ueber die früheren vgl. Jahresber. f. 1851, 553. — (3) Compt. rend. XXXV, 464. 650; Arch. ph. nat. XXI, 329; J. pr. Chem. LVIII, 10. 368; Pharm. J. Trans. XII, 489. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 550.

oder verlangsamt, die Pflanze treibe viele Blätter und bleibe ohne Früchte. Pflanzenathmen.

A. Knop und W. Knop (1) haben ihre Versuche über die Abhängigkeit der Pflanzen von der Atmosphäre (2) fortgesetzt. Wir heben aus dieser Untersuchung, welche die genannten Chemiker noch nicht abgeschlossen haben, zunächst nur Eine Schlufsfolgerung hervor, zu welcher sie durch Versuche mit dem Gas gelangten, das von Schöfslingen einer *Typha latifolia* in Wasser entwickelt wurde: dafs nämlich dieses, zum gröfsten Theil aus Stickstoff bestehende, Gas unabhängig von der Mutterpflanze durch eine Thätigkeit der Wurzelfasern aus dem Wasser aufgenommen und, nach Verbrauch eines Theils des darin enthaltenen Sauerstoffs, wieder ausgesondert wird.

Erfahrungen über das Absterben von Bäumen, deren Wurzeln durch die Nähe undichter Gasleitungsröhren mit Leuchtgas vergiftet wurden und verwesten, hat Ulex (3) mitgetheilt.

Malaguti (4) führt als einen Beweis für die Aufnahme löslicher humins. (ulmins.) Salze durch die Pflanzen folgenden Versuch an. In zwei Gefäfse, welche unten eine Schicht Kies, darüber zerstofsene Ziegelsteine mit 1 pC. calcinirter Knochen und eben so viel Kreide enthielten, wurden gleiche Quantitäten Kressensamen gesäet, und nach dem Aufgehen der Pflanzen die eine Pflanzung mit destillirtem Wasser, die andere Pflanzung mit der einen Hälfte einer aus Torf bereiteten neutralen Lösung von humins. Ammoniak begossen. Die mit humins. Ammoniak begossenen Pflanzen waren dunkelgrün, die mit destillirtem Wasser begossenen hellgrün; erstere wogen bei der 22 Tage nach dem Säen vorgenommenen Erndte 15,15 Grm., letztere 12,55 Grm. Der mit humins. Ammoniak begossene Wurzelabsorption.

(1) Pharm. Centr. 1852, 593. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 553. — (3) J. pr. Chem. LVI, 257. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 140; Compt. rend. XXXIV, 112; Instit. 1852, 59; J. pr. Chem. LV, 331; Pharm. Centr. 1852, 145.

Wurzel-absorption.

Boden wurde nun durch abwechselnde Behandlung mit verdünnter Salzsäure und mit Ammoniak ausgezogen, und der neutralisirte Auszug zusammen mit dem nicht verbrauchten Rest der einen Hälfte der Lösung von humins. Ammoniak mit Chlorcalcium gefällt, wo 3,1 Grm. Niederschlag erhalten wurden, während die andere aufbewahrte Hälfte der Lösung ebenso behandelt 5,7 Grm. Niederschlag gab. 0,590 dieses im leeren Raume getrockneten Niederschlags enthielten 0,053 Kalk, und Malaguti berechnet hieraus, dafs aus dem zum Begiefsen verwendeten humins. Ammoniak 2,367 Grm. Huminsäure absorbirt worden seien.

Nach Taddei (1) wirkt der Humus für die Ernährung der Pflanzen, indem er aus den kohlens. Erden im Boden Kohlensäure austreibe und diese den Pflanzen darbiete.

Schlofsberger (2) hat Versuche darüber angestellt, wie die Wurzeln verschiedener Species derselben Pflanzengattung sich hinsichtlich der Absorption von Salzlösungen verhalten. Er liefs Pflanzen von *Polygonum fagopyrum* und *Polygonum tartaricum* mit den Wurzeln in Lösungen von schwefels. Kali und Chlorkalium von bekannter Verdünnung 36 bis 58 Stunden stehen, und schlofs dann auf die absorbirte Menge von Salzen aus dem Gehalt der noch rückständigen Flüssigkeiten an denselben. Die um etwa 1/8 an Volum verringerten rückständigen Flüssigkeiten waren etwas concentrirter als vor dem Versuch; in dem Verhalten der beiden Pflanzenarten zeigte sich aber kein bemerkenswerther Unterschied.

Nach Lassaigne (3) wirken lösliche Eisensalze in Boden, der sie nicht zersetzt, selbst in kleiner Menge schädlich auf die Pflanzen; in Boden, der durch Gehalt an kohlens. Kalk u. a. das Eisen in unlösliche oder schwer-

(1) Instit. 1852, 60. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 172. — (3) J. chim. méd. [3] VIII, 264; im Ausz. Compt. rend. XXXIV, 587; Instit. 1852, 123; J. pr. Chem. LVI, 380; Pharm. Centr. 1852, 384.

lösliche Verbindungen bringe, zeigen sich die Eisensalze indifferent für die Vegetation.

In der als *Protococcus vulgaris* bezeichneten Alge fand A. Lamy (1) zwei eigenthümliche Substanzen, welche er Phycinsäure und Phycit nennt. — Zur Darstellung der *Phycinsäure* wird die Alge mit warmem Weingeist ausgezogen; aus dem dunkelgrünen, im Wasserbad concentrirten Extract scheiden sich körnige, mit einer gallertartigen Masse umgebene Krystalle aus, die nach dem Abwaschen mit kaltem Aether und wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist die Phycinsäure rein geben (aus 1000 Grm. der Alge erhielt Lamy etwa 10 Grm. reine Phycinsäure). Diese ist weifs, fettig anzufühlen, unlöslich in Wasser, löslich in 15 Theilen siedenden wasserfreien Weingeists (die concentrirte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen Masse; eine verdünntere giebt bei langsamem Verdunsten nadelförmige Krystalle), löslich auch, namentlich in der Hitze, in Aether, Aceton, flüchtigen und fetten Oelen; sie ist geschmack- und geruchlos; im reinen Zustand verändert sie sich nicht an der Luft; sie schmilzt bei etwa 136° unter bräunlicher Färbung und gesteht dann zu einer seideartigen krystallinischen Masse von 0,896 spec. Gew.; bei 250° beginnt sie zu sieden und zersetzt zu werden; bei der Destillation derselben gehen ölartige Producte über. Sie ergab im Mittel 70,2 pC. Kohlenstoff, 11,8 Wasserstoff, 3,7 Stickstoff. Die weingeistige Lösung reagirt neutral. Die Phycinsäure bildet mit Kali und mit Natron neutral reagirende, in feinen Nadeln krystallisirende Salze, deren wässerige Lösung wie Seifenwasser schäumt und welche schon durch schwache Säuren, jedoch nicht durch Kohlensäure, zersetzt werden. Die Phycinsäure löst sich in Schwefelsäure unter schwacher Färbung und wird durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden; durch die Einwirkung gewöhnlicher Salpetersäure bei 100° bildet sich

Protococcus vulgaris.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 129; im Ausz. J. pharm. [3] XXII, 43; J. pr. Chem. LVII, 21; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 369.

Protococcus vulgaris. ein leichtes, wenig flüchtiges Oel, in welchem ein krystallisirbarer saurer Körper enthalten ist. — Wird die von der ausgeschiedenen Phycinsäure getrennte Flüssigkeit weiter eingedampft, so theilt sie sich in zwei Schichten, deren obere den unreinen Farbstoff enthält. Die untere, weniger gefärbte Schichte schmeckt süfs, und giebt bei langsamem Verdunsten prismatische Krystalle, die von dem anhängenden schwärzlich-grünen Syrup durch Auspressen zwischen Leinwand, Waschen mit sehr wenig kaltem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Die so erhaltene Substanz, *Phycit*, bildet farblose grofse Krystalle von 1,59 spec. Gew., ist leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in wasserfreiem Weingeist, schmeckt zuckersüfs und kühlend, schmilzt bei 112° ohne dabei Wasser abzugeben, beginnt bei 160° ohne merkliche Zersetzung zu sieden und riecht dabei nach schwach-gebranntem Mehl, zersetzt sich bei höherer Temperatur, entwickelt auf glühenden Kohlen einen Geruch nach gebranntem Zucker. Der Phycit dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht; er ist nicht gährungsfähig. Er reagirt neutral; Basen verändern ihn selbst bei dem Kochen nur langsam; Schwefelsäure löst ihn schon in der Kälte, und es bildet sich eine Säure, die mit Baryt ein krystallisirbares Salz giebt; Salpetersäure löst ihn und wirkt beim Erwärmen heftig darauf ein, unter Bildung von Oxalsäure. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$. Der Phycit kann auch so dargestellt werden, dafs man die Alge während einiger Stunden mit Wasser kocht, die filtrirte und entfärbte Flüssigkeit zu Syrupdicke eindampft, die gummiartigen Bestandtheile durch 95procentigen Weingeist oder basisch-essigs. Bleioxyd ausfällt, und aus dem Filtrat durch langsames Verdunsten den Phycit auskrystallisiren läfst. — Ueber die im Protococcus vulgaris noch enthaltenen Farbstoffe, welche Lamy als in Wasser lösliche und unlösliche unterscheidet, hat er nichts Bestimmteres mitgetheilt.

Wurzeln.

Dause (1) verglich das Verhalten der Ratanhiawurzel mit dem der Tormentillwurzel, Buchner d. ä. (2) die Eigenschaften der auf nassem und auf trockenem Boden gewachsenen Valerianawurzeln; Winckler (3) widersprach dem von Chatin behaupteten Jodgehalt der Sassaparillawurzel.

Völcker (4) untersuchte die Zusammensetzung *A* der Pastinakwurzel (5), *B* einer Varietät gelber Rüben (*White Belgian Carrot*) (6). Für die ungetrockneten Wurzeln giebt er die Zahlen :

	A	B
Wasser	82,050	87,338
Zellgewebe	8,022	3,471
Unorgan. Bestandth. bei dem Zellgewebe	0,208	0,145
Unlösliche Proteïnverbindungen	0,550	0,169
Lösliches Caseïn	0,665	0,498
Gummi und Pectin	0,748	0,885
In Alkohol unlösliche Salze	0,455	0,293
Zucker	2,882	6,544
In Alkohol lösliche Salze	0,339	0,409
Ammoniak (in Form von Ammoniaksalzen)	0,033	0,008
Stärkmehl	3,507	—
Oel	0,546	0,203
	100,005	99,963.

C. Schmidt (7) untersuchte die Mohrrübe (*Daucus carota*) und zwar bei Dorpat *A* auf gutgedüngtem Gartenboden, *B* auf schwarzem Ackerboden, *C* auf Sandboden gewachsene. Er fand darin :

	A	B	C
Bei 100° getrockneten Rückstand und in diesem :	13,03	13,55	13,19 pC.
Rohrzucker	7,19	7,81	8,07
Stickstoff	0,357	0,311	0,214

(1) J. pharm. [3] XXI, 99; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 335. — (2) N. Repert. Pharm. I, 157; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 429. — (3) Pharm. Centr. 1852, 479. — (4) Journ. of the R. Agricult. Soc. of England XIII, Part II, 385. — (5) Ueber die Zusammensetzung der Asche vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, Nr. 139 der Tabelle zu S. 1074. — (6) Ueber die Zusammensetzung der Asche vgl. Jahresber. f. 1849, Nr. 174 bis 181 der Tabelle F zu S. 656. — (7) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 325.

Wurzeln.

Schmidt erörtert nach dem Zucker- und dem Stickstoffgehalt das Alkohol- und das Nähräquivalent dieser Rüben.

Dafs in frischem Runkelrübensaft kein Ammoniak enthalten ist, sondern beim Sieden desselben Ammoniak nur als Zersetzungsproduct entwickelt wird, bestätigte Michaelis (1).

Ueber die als *Kusso* oder *Kosso* bezeichneten Blüthen von *Brayera anthelmintica* Kunth oder *Hagenia abyssinia* Lamark stellten Viale und Latini (2) Versuche an; sie glauben, es sei darin eine eigenthümliche organische Säure, *Hagensäure*, an Ammoniak gebunden enthalten.

Samen und Früchte.

Walz (3) machte Mittheilungen über die Samen von *Datura arborea* L.

Loewenich (4) fand in der in einer Cocosnufs befindlichen, schon sauer gewordenen Flüssigkeit 90,1 pC. Wasser, 4,1 Zucker, 1,8 Gummi, 2,8 Extractivstoffe (Fett), 0,5 in Weingeist lösliche und 0,6 in Weingeist unlösliche Salze; die in der sauren Flüssigkeit enthaltene Säure betrachtet er als Metacetonsäure.

Ueber die Gewinnung des Opiums in Britisch-Indien hat Eatwell (5) Nachrichten mitgetheilt und die Zusammensetzung desselben in verschiedenen Phasen seiner Bereitung untersucht. Er fand *A* in frischem, *B* in bei 93° bis zur Normalconsistenz eingedampftem, *C* in einer offenen Schale bis zum Festwerden eingedampftem Mohnsaft für 1000 Theile:

	A	B	C
Morphin	5,55	24,9	26,1
Narcotin	16,35	30,9	32,8
Sonst in Alkohol Lösliches (Codeïn, Narceïn, Mekonsäure, Harz u. a.)	260,5	546,7	630,4
In Alkohol Unlösliches (Lignin, Caoutchouc u. a.)	112,6	215,0	213,7
Wasser und bei 93° Flüchtiges . . .	605,0	182,5	97,0
	1000,0	1000,0	1000,0

(1) J. pr. Chem. LVII, 182. — (2) Correspondenza scientifica in Roma del 20. Nov. 1852. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 353. — (4) Daselbst, 218. — (5) Pharm. J. Trans. XI, 269. 306. 359; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 385.

Samen und Früchte.

Mit Weglassung des Wassers und des bei 93° Flüchtigen auf 100 berechnet :

	A	B	C
Morphin	1,4	3,1	2,9
Narcotin	4,0	3,8	3,6
In Alkohol Lösliches	65,9	66,9	69,8
In Alkohol Unlösliches	28,5	26,3	23,7
	99,8	100,1	100,0

Die Ursache der Verschiedenheit in dem Gewichtsverhältnifs der beiden Basen bei *A* einerseits und *B* und *C* andererseits läfst Eatwell unentschieden.

Untersuchung verschiedener Pflanzen.

Bei Bearbeitung der unreifen Beeren von *Rhamnus cathartica* erhielt Winckler (1) den als *Rhamnin* bezeichneten krystallisirbaren Stoff aus dem wässerigen Decoct des Auspreſsrückstandes der Beeren; aus dem Abdampfrückstand des ausgepreſsten Saftes erhielt er durch Ausziehen mit heifsem wasserfreiem Weingeist, Ausfällen von Extractivstoffen mittelst Aether und Verdunsten der alkoholisch-ätherischen Lösung den als *Cathartin* bezeichneten Bitterstoff.

Walz (2) hat Mittheilungen gemacht über die Bereitung und die Wirkungen der von ihm in *Gratiola officinalis* aufgefundenen Stoffe (3). — Derselbe erhielt (4), indem er das Kraut von *Digitalis purpurea* der Dampfdestillation unterwarf, auf der Oberfläche des übergehenden, sehr schwach sauer reagirenden Wassers fettartige, in kaltem Wasser und in Aetzammoniak unlösliche, in warmem Wasser schmelzende, in Weingeist und Aether lösliche Schuppen, die er *Digitalosmyn* nennt und als das riechende Princip der Pflanze betrachtet.

Kurze Mittheilungen über einen in *Monotropa Hypopitys* enthaltenen und als dem Indigo analog betrachteten Stoff machte Reinsch (5); Winckler über den Stickstoffgehalt der Kirschlorbeerblätter (6), in welchen er aufser dem Amygdalin noch eine stickstoffhaltige gepaarte Zuckerver-

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 1; vgl. Jahresber. f. 1849, 488. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 4. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 568. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 86. — (5) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 193. — (6) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 213.

Untersuchung verschiedener Pflanzen.

bindung annimmt, und in gleichem Sinne über den Stickstoffgehalt der bitteren Mandeln (1).

Versuche mit den Stengeln von *Solanum Dulcamara* beschrieb Wittstein (2) (er glaubt, dafs darin eine eigenthümliche Base *Dulcamarin* $C_{65}H_{50}NO_{29}$ enthalten sei), und eine Analyse des Saftes der reifen Früchte dieser Pflanze gab Legrip (3).

Aus der Familie der Rubiaceen, deren Glieder durch Rochleder selbst und unter seiner Leitung in den letzten Jahren vielfach bearbeitet wurden (vgl. S. 681), ist 1852 namentlich das Kraut von *Rubia tinctorum* und von *Galium verum* und *Galium aparine* genauer untersucht worden.

Rubia tinctorum.

E. Willigk (4) beschäftigte sich mit den Blättern der *Rubia tinctorum*. Das wässerige Decoct wurde mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt, wo ein Niederschlag *N* entstand. Die davon getrennte Flüssigkeit enthielt *Citronsäure*, die durch basisch-essigs. Bleioxyd ausgefällt wurde; in diesem Niederschlag, mehr aber noch in der davon abfiltrirten Flüssigkeit war auch *Rubichlorsäure* (5) enthalten. Der Niederschlag *N* wurde mit verdünnter Essigsäure digerirt, und in der so entstehenden Lösung eine eisengrünende, als *Rubitannsäure* bezeichnete Gerbsäure gefunden, für welche im hypothetisch-wasserfreien Zustand Willigk die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_9$ annimmt; das bei Behandlung mit verdünnter Essigsäure ungelöst Bleibende enthielt auch schwefels. Bleioxyd.

Galium verum und Galium aparine.

R. Schwarz (6) erhielt bei der Untersuchung des Krauts von *Galium verum* und *Galium aparine* aus dem Decoct durch Fällen mit einfach-essigs. Bleioxyd einen grüngelben Niederschlag, welcher u. a. *Citronsäure* enthielt; die

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 289. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 364. 495. — (3) J. chim. méd. [3] VIII, 198. — (4) Wien. Acad. Ber. VIII, 18; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 339; J. pr. Chem. LVIII, 118; Pharm. Centr. 1852, 373; Chem. Gaz. 1852, 275. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 547. — (6) Wien. Acad. Ber. VIII, 26; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 57; J. pr. Chem. LVIII, 126.

davon getrennte Flüssigkeit gab mit basisch-essigs. Bleioxyd einen chromgelben Niederschlag, in welchem eine eisengrünende, als *Galitannsäure* bezeichnete und im hypothetisch-wasserfreien Zustand als $C_{14}H_8O_{10}$ betrachtete Gerbsäure enthalten war; die von dem letzteren Niederschlag getrennte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Ammoniak eine weifsliche Fällung, in welcher aufser viel sechsfachbasisch-essigs. Bleioxyd auch *Rubichlorsäure* enthalten war. *Galium verum* enthielt mehr Galitannsäure, *Galium aparine* mehr Citronsäure, beide ungefähr gleichviel Rubichlorsäure. Galium verum und Galium aparine.

Rochleder (1) hat die Resultate der (in den früheren Jahresberichten und dem Vorstehenden enthaltenen) Untersuchungen über Pflanzen der natürlichen Familie der Rubiaceen zusammengestellt. Schon im vorhergehenden Jahresbericht (S. 573) gaben wir nach einer früheren Mittheilung an, was Rochleder Gemeinsames an den dort aufgezählten Pflanzen aus dieser Familie findet. Die Gerbsäuren $C_{14}H_8O_n$, welche in diesen Pflanzen enthalten sind, bilden die Reihe: Bestandtheile der Rubiaceen überhaupt.

Ipecacuanhasäure	$C_{14}H_4O_6$	in Cephaëlis Ipecacuanha (Wurzel)
Kaffeegerbsäure	$C_{14}H_5O_7$	„ Coffea arabica (Samen) u. Chiococca racemosa (Wurzel)
Chinovagerbsäure	$C_{14}H_4O_7$	„ Portlandia grandiflora (Rinde)
Aspertannsäure	$C_{14}H_5O_8$	„ Asperula odorata (Kraut)
Rubitannsäure	$C_{14}H_6O_9$	„ Rubia tinctorum (Kraut)
Chinagerbsäure	$C_{14}H_6O_9$	„ Cinchona scrobiculata (Rinde)
Galitannsäure	$C_{14}H_8O_{10}$	„ Galium verum (Kraut).

Diese Säuren — aus welchen 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff leicht austreten und deren Formel Rochleder defswegen auch $\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ C_2H_2 \end{matrix} O_n$ schreibt — vermitteln nach seiner Ansicht hauptsächlich das Gemeinsame bei den Rubiaceen. Die verschiedenen Abtheilungen enthalten sie und die anderen characteristischen Bestandtheile, wie folgende von Rochleder gegebene Uebersicht zeigt:

(1) Wien. Acad. Ber. VIII, 64; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 64; J. pr. Chem. LVIII, 103; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 187; Pharm. Centr. 1852, 394; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 230; Chem. Gaz. 1852, 286.

Stellatae :

Gerbsäure $\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ C_2H_2 \end{matrix} O_n$ (n=8, 9 o. 10) Rubichlorsäure $\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ C_2H_2 \end{matrix} O_9$ Citronsäure $C_{12}H_8O_{12}$

Cinchonaceae :

Gerbsäure $\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ C_2H_2 \end{matrix} O_n$ (n = 7 o. 9) Chinasäure $\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ C_2H_2 \end{matrix} O_8$ Chinovasäure $C_{12}H_9O_3$

Coffeaceae :

Gerbsäure $\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ C_2H_2 \end{matrix} O_n$ (n = 6 o. 7)

Citronsäure $C_{12}H_8O_{12}$
o. Chinovasäure $C_{12}H_9O_3$
o. Zucker o. Stärkmehl $C_{12}H_{10}O_{10}$

Hinsichtlich der übrigen Vergleichungen und Zusammenstellungen Rochleder's müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen; er glaubt den Weg für die Erkenntnifs angebahnt, in welchen Beziehungen die Aehnlichkeit in der Form von Pflanzen zu der Zusammensetzung steht.

In derselben Richtung sind durch Rochleder und unter seiner Leitung Pflanzen aus der natürlichen Familie der Ericineen untersucht worden.

Calluna vulgaris. (Erica vulgaris).

Rochleder (1) selbst untersuchte die *Calluna vulgaris (Erica vulgaris)*. Aus dem weingeistigen Decoct der ganzen Pflanze wurde der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt, wo Wachs, Fett und Chlorophyll ungelöst blieben, und das gelbe wässerige Filtrat mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt; in dem entstehenden schmutziggelben Niederschag war eine eisengrünende Gerbsäure enthalten, die bei Behandlung des Niederschlags mit sehr verdünnter Essigsäure in Lösung ging, und aus der Lösung bei Siedehitze durch basisch-essigs. Bleioxyd ausgefällt wurde. Rochleder bezeichnet diese Gerbsäure als *Callutannsäure*, und betrachtet sie im hypothetisch-wasserfreien Zustand als $C_{14}H_6O_8$; aus dem chromgelben Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden bleibt sie nach dem Abdampfen der wässerigen Lösung in einem Strom von Kohlensäure als bernsteingelbe Masse zurück; sie giebt mit Zinnchlorid einen eigelben, im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; sie oxydirt sich unter

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 286; J. pr. Chem. LVIII, 189; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 354; Pharm. Centr. 1852, 756; Chem. Gaz. 1852, 466.

dem Einflufs von Alkalien und alkalischen Erden rasch, und reducirt Silberoxyd. Die Callutannsäure wird in wässeriger Lösung durch Mineralsäuren, namentlich in der Wärme, verändert und zu einem amorphen, gelben bis rothgelben Farbstoff, dem *Calluxanthin* $C_{14}H_5O_7$, welches in heifsem Wasser löslich, in kaltem Wasser beinahe unlöslich ist, in Alkohol sich löst und in alkalischen Flüssigkeiten gelöst sich rasch oxydirt. — In den Blättern und Zweigen der Pflanze sind auch Spuren eines ätherischen Oels enthalten, die sich beim Auskochen mit Wasser verflüchtigen; ferner findet sich darin noch eine Säure, welche Rochleder für *Citronsäure* hält, und eine geringe Menge *Ericolin*. Calluna vulgaris. (Erica vulgaris).

Kawalier (1) untersuchte die Blätter von *Arctostaphylos uva ursi*. — Das braungelbe wässerige Decoct der Blätter der Bärentraube gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen grünlich-blafsgelben Niederschlag, in welchem *Gallussäure* enthalten war. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit wurde in einer Retorte concentrirt, und durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit; sie enthielt Zucker, welcher durch Zusatz von Bierhefe vergohren werden konnte, ohne dafs das in der Flüssigkeit enthaltene Arbutin dabei zersetzt würde. Die zur Syrupdicke concentrirte Flüssigkeit (einerlei, ob sie in Gährung versetzt worden war oder nicht) gab bei längerem Stehen sternförmig gruppirte Prismen von *Arbutin* und erstarrte zuletzt zu einem Brei von diesen Krystallen. Das Arbutin, durch Auspressen, Lösen in siedendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt, bildet farblose, bitterschmeckende, büschelförmig vereinigte Nadeln $C_{32}H_{24}O_{21} = C_{32}H_{22}O_{19} + 2\,HO$; die Krystalle verlieren die 2 Aeq. Wasser bei 100°, ohne undurchsichtig zu werden. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Arbutin, Arctostaphylos uva ursi.

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 290; J. pr. Chem. LVIII, 193; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 356; Pharm. Centr. 1852, 761; Chem. Gaz. 1853, 61; vorläufige Mittheilung der Resultate Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 241.

Arctostaphylos uva ursi. ohne weiter Wasser abzugeben, und erstarrt dann zu einer amorphen rissigen Masse; seine wässerige Lösung reagirt neutral, und giebt mit Eisenoxydsalzen, einfach-essigs. und basisch-essigs. Bleioxyd keinen Niederschlag. — Durch Emulsin (1) wird das Arbutin zu Traubenzucker und *Arctuvin* $C_{20}H_{10}O_7$ gespalten ($C_{32}H_{24}O_{21} = C_{12}H_{14}O_{14} + C_{20}H_{10}O_7$). Bei mehrtägiger Einwirkung von Emulsin aus süfsen Mandeln auf eine wässerige Lösung von Arbutin in einem verschlossenen Gefäfse an einem mäfsig warmen Orte färbte sich die Flüssigkeit röthlich, und hinterliefs dann bei 100° verdunstet einen bräunlich gefärbten Rückstand. Bei Behandlung des letzteren mit Aether blieb Traubenzucker ungelöst, und die ätherische Lösung gab Krystalle von Arctuvin, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol oder Aether und Behandlung mit Thierkohle rein erhalten wurden. Das Arctuvin bildet farblose, bittersüfs schmeckende vierseitige Prismen $C_{20}H_{10}O_7$, die bei 100° Nichts an Gewicht verlieren und bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden können. Die wässerige Lösung des Arctuvins giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd und etwas Ammoniak einen weifsen, bald braungrau werdenden Niederschlag; mit tropfenweise zugesetzter Eisenchloridlösung eine blaue, sogleich ins Grüne ziehende und dann verschwindende Färbung. Durch wässeriges zweifachchroms. Kali wird das Arctuvin schon in der Kälte oxydirt, unter Bildung eines braunen Niederschlags, welcher mit überschüssigem wässerigem zweifach-chroms. Kali gekocht eine dunkelbraunrothe Lösung giebt, aus welcher Salzsäure eine flockige schwarzbraune Chromoxydverbindung abscheidet. Mit etwas Wasser befeuchtetes Arctuvin wird, wenn Ammoniakgas bei Zutritt der Luft darauf einwirkt, bald schwarz; die so entstehende Verbindung, *Arc-*

(1) Nach Kawalier ist in den Blättern der Bärentraube selbst eine Substanz enthalten, welche, wie Emulsin, des Arbutin in Arctuvin und Zucker zerfallen lassen kann.

tuvein, ist bei 100° getrocknet grau und $C_{20}H_{10}N_3O_{20}$, mit Wasser befeuchtet wird sie wieder schwarz; ihre Bildung erklärt Kawalier durch die Gleichung $C_{20}H_{10}O_7 + 2\,NH_3 + 12\,O - 10\,H + NH_4O = C_{20}H_{10}N_3O_{20}$. Arctostaphylos uva ursi.

Die Mutterlauge vom Arbutin enthält, wenn ihr alles noch darin enthaltene Arbutin durch Aether entzogen wurde, Zucker (falls dieser nicht schon vorher durch Gährung entfernt worden war), eine braune harzartige Substanz und *Ericolin*. Die harzartige Substanz scheidet sich beim Erwärmen der mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten Mutterlauge aus, und ist, durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt, bei 100° getrocknet ein sprödes, beinahe schwarzes, beim Erhitzen schmelzendes Harz, dessen Zusammensetzung Kawalier entsprechend der Formel $C_{80}H_{35}O_{31}$ fand, welche er, $= 2\,C_{40}H_{17}O_{15} + HO$, auf das Oxydationsproduct einer dem Terpentinöl isomeren Substanz $C_{40}H_{32}$ bezieht. Bei dem Erwärmen der Mutterlauge mit Salzsäure oder Schwefelsäure geht ein flüchtiges Oel über, welches Kawalier *Ericinol* nennt und als ein Zersetzungsproduct des Ericolins betrachtet; dieses Oel ist frisch bereitet farblos, bräunt sich aber bald unter Absorption von Sauerstoff (so verändertes Oel ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_5$). — Noch enthalten die Blätter der Bärentraube Wachs, Fett, Chlorophyll, Pflanzenfaser und Spuren einer Gerbsäure neben der Gallussäure.

R. Schwarz (1) untersuchte die Blätter von *Rhododendron ferrugineum*. — Der Abdampfrückstand des grünen weingeistigen Decocts hinterliefs bei der Behandlung mit Wasser Wachs, Harz, Fett und Chlorophyll ungelöst. Die filtrirte wässerige Flüssigkeit gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag; bei der Behandlung des letzteren mit verdünnter Essigsäure entstand eine goldgelbe Lösung, aus welcher überschüssiges basisch-essigs. Bleioxyd Rhododendron ferrugineum.

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 298; J. pr. Chem. LVIII, 202; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 361; Pharm. Centr. 1852, 773; Chem. Gaz. 1853, 44.

Rhododendron ferrugineum.

bei Siedehitze eine chromgelbe Verbindung einer eisengrünenden Gerbsäure mit Bleioxyd fällte. Diese Gerbsäure nennt Schwarz *Rhodotannsäure* und betrachtet sie im hypothetisch-wasserfreien Zustand als $C_{14}H_6O_7$; im freien Zustand läfst sich dieselbe, durch Abdampfen der wässerigen Lösung in einem Strom von Kohlensäure, als bernsteingelbe Masse darstellen; ihre wässerige Lösung giebt mit Zinnchlorid einen schön gelben Niederschlag. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren verhält sich die Rhodotannsäure ähnlich wie die Callutannsäure (S. 683), und giebt eine rothgelbe Substanz, *Rhodoxanthin*, welches Schwarz im reinen Zustand als $C_{14}H_7O_8$ betrachtet. — Bei dem Auskochen der Blätter mit Wasser ging ein lichtgelbes Oel über, dessen Zusammensetzung einmal der Formel $C_{80}H_{64}O_2$, ein andermal $C_{80}H_{64}O_3$ entsprach, und in dem überdestillirten Wasser sind auch flüchtige Säuren, nach Schwarz' Vermuthung Essigsäure oder Ameisensäure und Buttersäure, enthalten; in dem wässerigen Decoct vermuthete Schwarz auch etwas *Citronsäure*, wenig *Ericolin* und Oxydationsproducte der Rhodotannsäure.

Ledum palustre.

E. Willigk (1) untersuchte die Blätter von *Ledum palustre*. Das braunrothe wässerige Decoct derselben gab mit einfach-essigs. Bleioxyd erst einen in Essigsäure beinahe unlöslichen schmutzig-braunen Niederschlag, aus welchem *Citronsäure* erhalten werden konnte, später einen gelben, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Wurde beim Erscheinen des letzteren der bereits entstandene Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt und diese mit basisch-essigs. Bleioxyd versetzt, so schied sich ein gelbes Bleisalz einer eisengrünenden Gerbsäure ab, welche Willigk *Leditannsäure* nennt und im hypothetisch-wasserfreien Zustand als $C_{14}H_6O_6$ betrachtet. Diese wird beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu rothgelbem

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 302; J. pr. Chem. LVIII, 205; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 363; Pharm. Centr. 1852, 790.

bis rothem *Ledixanthin*, bei 100° getrocknet $C_{14}H_6O_6$, welches bei der trockenen Destillation neben einem dunkelen Oele auch eine farblose Flüssigkeit giebt, die nach einiger Zeit zu perlmutterglänzenden Krystallen von den Reactionen des Brenzcatechins erstarrt. — Beim Auskochen der Blätter verflüchtigt sich mit dem Wasser ein blafsgelbes ätherisches Oel, welches stark und nicht unangenehm riecht und in Wasser ziemlich löslich ist; es ergab die Zusammensetzung $C_{80}H_{63}O_5$, welche Willigk zu 7 $C_{10}H_8$ + $C_{10}H_7O_5$ zerlegt und als die eines Gemenges aus einem dem Terpentinöl isomeren Oel und einem Oxydationsproduct desselben deutet; das zugleich mit übergegangene Wasser enthielt eine geringe Menge flüchtiger Säuren, nach Willigk's Vermuthung Essigsäure oder Ameisensäure und Valeriansäure. — Das mit basisch-essigs. Bleioxyd ausgefällte wässerige Decoct gab, von Blei befreit und eingedampft, mit etwas Schwefelsäure destillirt einen sich abscheidenden harzartigen Körper und ein unter Kohlensäureentwickelung mit dem Wasser übergehendes Oel; letzteres wurde mit dem beim Auskochen der Blätter mit Wasser übergehenden im Wesentlichen identisch befunden (seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{40}H_{31}O_4$), und von Willigk als *Ericinol* (vgl. S. 685), das Zersetzungsproduct des Ericolins, betrachtet. Ledum palustre.

Rochleder und R. Schwarz (1) haben sich gleichfalls mit der Untersuchung der Blätter des Ledum palustre beschäftigt, aus welchen sie die Leditannsäure auch so erhielten, dafs sie den Abdampfrückstand des weingeistigen Decocts mit Wasser behandelten, die wässerige Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd fällten, den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure behandelten, die entstehende Lösung bei Siedehitze mit basisch-essigs. Bleioxyd fällten, den hier sich bildenden Niederschlag in Wasser mit Schwefelwasser-

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 307; J. pr. Chem. LVIII, 210; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 366; Pharm. Centr. 1852, 812.

Ledum palustre.

stoff zersetzten und die heifs filtrirte wässerige Lösung in einem Strom von Kohlensäure zur Trockne brachten. Auch sie nehmen für die hypothetisch-wasserfreie Leditannsäure die Formel $C_{14}H_6O_6$ an; diese Säure giebt mit Zinnchlorid einen schön-gelben Niederschlag. — Als das wässerige Decoct der Blätter, bei einer nicht bis zum Sieden gehenden Wärme zu Honigdicke concentrirt, mit 40grädigem Weingeist vermischt wurde, schied sich ein unlöslicher Theil aus (dieser war nun in Wasser nur theilweise löslich, und schien ein Gemenge von Pectin und Parapectin zu sein) und eine rothbraune Lösung bildete sich. Der Eindampfrückstand der letzteren wurde nach Verflüchtigung des Alkohols mit Barytwasser versetzt, in das Filtrat Kohlensäure geleitet, die vom entstehenden Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit einfach-essigs. Bleioxyd und nach dem Filtriren mit etwas überschüssigem basisch-essigs. Bleioxyd versetzt, dem Filtrat nun Alkohol zugemischt und das sich jetzt niederschlagende weifse Bleisalz unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die blafsgelbe Lösung hinterliefs im Kohlensäurestrom zur Trockne gebracht das *Ericolin*, nach einer von Rochleder und Schwarz nicht als sicher betrachteten Analyse $C_{16}H_{15}O_{21}$, welches beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Wasser Ericinol und eine huminartige Substanz gab.

Bestandtheile der Ericineen überhaupt.

Rochleder (1) hat die Resultate dieser Untersuchungen über Pflanzen aus der Familie der Ericineen zusammengestellt. Er hebt hervor, dafs in allen eine Gerbsäure $C_{14}H_6O_n$ (im hypothetisch-wasserfreien Zustand) enthalten ist:

Gallussäure	$C_{14}H_6O_{10}$	in	Arctostaphylos uva ursi
Callutannsäure	$C_{14}H_6O_8$	„	Calluna vulgaris
Rhodotannsäure	$C_{14}H_6O_7$	„	Rhododendron ferrugineum
Leditannsäure	$C_{14}H_6O_6$	„	Ledum palustre,

und dafs nach Kuberth's Untersuchungen auch in der

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 310; J. pr. Chem. LVIII, 213; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 368; Pharm. Centr. 1852, 819; Chem. Gaz. 1853, 187.

Erica herbacea eine ähnliche Säure, *Eritannsäure* $C_{14}H_8O_7$, enthalten ist; dafs diese Säuren sämmtlich (mit Ausnahme der Gällussäure) eisengrünende Gerbsäuren sind und mit Zinnchlorid gelbe Fällung geben, und dafs sie bei Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in der Wärme unter Austreten der Elemente des Wassers einen gelben oder rothen Farbstoff geben. Alle diese Pflanzen enthalten nach ihm Ericolin, einen indifferenten Stoff, der mit Säuren erwärmt unter anderen Producten auch ein flüchtiges Oel giebt; alle diese Pflanzen enthalten auch fertig gebildetes flüchtiges Oel, wahrscheinlich alle auch geringe Mengen von Citronsäure. Bestandtheile der Ericineen überhaupt.

Der Richtung Rochleder's, die ähnliche Form von Pflanzen mit dem Gehalt an ähnlichen Bestandtheilen in Beziehung zu bringen, schliefst sich eine Mittheilung Wicke's an.

Wicke (1) theilt die Beobachtung mit, dafs nicht nur in dem Destillat von den Blumen, sondern auch in dem von dem Kraut und dem Wurzelstock der *Spiraea ulmaria* salicylige Säure (Salicylwasserstoff, spirige Säure) enthalten ist, und dafs auch das Destillat des Krauts von *Sp. digitata*, *Sp. lobata* und *Sp. Filipendula* dieselbe enthält; die reichlichste Menge erhielt er aus dem Kraut der gefüllten Varietät der *Sp. ulmaria*. In dem Destillat des Krauts von stauden- und strauchartigen Spiräen, *Sp. Aruncus*, *Sp. sorbifolia* und *Sp. japonica*, fand er keine salicylige Säure, hingegen Blausäure; in dem Destillat von den Blättern, Trieben und Rinden von *Sp. laevigata*, *Sp. acutifolia*, *Sp. ulmifolia*, *Sp. opulifolia* weder salicylige Säure noch Blausäure. Wicke hebt hervor, dafs die krautartigen Spiräen durch die salicylige Säure, die sie bei Destillation mit Wasser geben, characterisirt sind; dafs andererseits die Blattbildung der Spiräen, welche Blausäure geben, der von anderen Pflanzen, Zur Physiologie der Spiräen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 175; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 235.

Zur Physiologie der Spiräen.

welche gleichfalls Blausäure geben, entspricht, so z. B. die Blätter von *Sp. sorbifolia* und *Sorbus aucuparia* äufserst ähnlich sind. Von der Voraussetzung ausgehend, die Bildung von salicyliger Säure deute auf einen ursprünglichen Gehalt der Pflanze an Salicin (1), wie die der Blausäure auf einen Gehalt der Pflanze an Amygdalin (2), und an die chemischen Analogieen zwischen Salicin und Amygdalin erinnernd, entwickelt er nun die Ansicht, Salicin und Amygdalin verhalten sich ähnlich wirkend in Beziehung auf die Form der sie enthaltenden Pflanzen, so dafs die verschiedenen Spiräen mit Rücksicht auf den Gehalt an diesen ähnlichen Substanzen als isomorphe bezeichnet werden könnten.

Nähere Bestandtheile des Thierkörpers.

Albuminartige Substanzen überhaupt.

Panum (3) fand für die eiweifsartige Substanz, welche aus dem mit dem 6- bis 8fachen Vol. Wasser verdünnten Blutserum bei Neutralisation desselben mit Essigsäure gefällt wird und als Blutcaseïn bezeichnet wurde, folgende Eigenschaften. Frisch gefällt löst sie sich, auch nach möglichstem Befreien von der Säure, in kaltem und in heifsem Wasser, aber nach längerem Verweilen an der Luft und Austrocknen nicht mehr. Sie löst sich in Essigsäure, und bei Zusatz vieler neutraler Salze (Chlorammonium, Chlorcalcium, essigs. Natron, phosphors. Natron, schwefels. Natron, schwefels. Magnesia) zu dieser Lösung wird eine eiweifsartige Substanz gefällt. Panum fand, dafs alle eiweifsartigen Substanzen diese Eigenschaft theilen, dafs ihre Lösungen in Essigsäure durch neutrale Salze gefällt werden. Umgekehrt wird eine mit Chlornatrium oder einem andern neutralen Salz ver-

(1) Der bestimmte Nachweis des Salicins in der Spiraea ulmaria gelang Wicke nicht. L. A. Buchner's Untersuchungen über den Gehalt dieser Pflanze an Salicin gehören dem folgenden Jahresbericht an. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 574 und diesen Jahresber. S. 662. — (3) Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXV, 274; J. pr. Chem. LIX, 55; Pharm. Centr. 1853, 257; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 237; J. pharm. [3] XXIII, 238.

setzte Lösung von Albumin aus Eiweifs oder Serum durch Phosphorsäure, Essigsäure und andere organische Säuren gefällt (1), und es scheint hiermit die namentlich von Lieberkühn beobachtete Thatsache im Zusammenhang zu stehen, dafs verdünntes Eiweifs oder Blutserum auf Zusatz einer bestimmten Menge gewisser Säuren, die das Albumin für sich nicht fällen, schon in der Kälte zu einer farblosen Gallerte gesteht, die in der Wärme sich verflüssigt und beim Erkalten sich wieder bildet. Panum beobachtete noch, dafs die Temperatur bei diesen Fällungen von wesentlichem Einflufs ist; eine mit so wenig Chlornatrium versetzte Lösung einer eiweifsartigen Substanz in Essigsäure, dafs durch diesen Zusatz noch nicht sofort in der Kälte eine Fällung eintritt, wird z. B. beim Erwärmen gefällt, so dafs also Temperaturerhöhung die Menge des zugesetzten Salzes hinsichtlich der Bildung eines Niederschlags gewissermafsen ersetzen kann. — Die unter diesen Umständen gefällten Substanzen sind im Allgemeinen in kaltem Wasser löslich, und zwar um so leichter, bei einer je niedrigeren Temperatur sie gefällt wurden (die so entstehenden Lösungen werden durch Erhitzen nicht coagulirt, durch Ferrocyankalium werden sie gefällt); sie lösen sich, wenn sie nicht durch längeres Verweilen an der Luft oder Austrocknen verändert sind, in Essigsäure und Phosphorsäure, unter gewissen Umständen selbst in Weingeist. Panum bezeichnet die aus Albumin auf diese Art mit abgeänderten Eigenschaften erhaltene Substanz als *Acidalbumin*. Albumin-artige Substanzen überhaupt.

Harting (2) bestreitet die Bildung von künstlichem Zellgewebe aus Albumin, welche von Melsens (3) behauptet worden war; er fand die nach Melsens' Verfahren dargestellte Substanz nach Structur und nach chemischen Eigenschaften vom wahren Zellgewebe verschieden. Albumin. Casein.

(1) Vgl. Melsens im Jahresber. f. 1851, 577. — (2) Aus Nederl. Lanc. Sept. 1851 in Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXV, 148. — (3) Jahresber. f. 1851, 578.

Albumin. Caseïn.

Lieberkühn (1) hat Untersuchungen über Albumin und Caseïn angestellt. — Eiweifslösung giebt mit concentrirter Kalilauge ohne Anwendung von Wärme eine gallertartige, elastische Substanz, die um so consistenter wird, je concentrirter man die Eiweifslösung anwendete; aus dieser Verbindung von Albumin und Kali läfst sich, wenn auch nicht ohne Vermeidung von Verlust, das überschüssige freie Kali durch kaltes Wasser ausziehen. Die zurückbleibende Substanz löst sich in kochendem Wasser und Weingeist leicht zu neutralen Flüssigkeiten; aus der weingeistigen Lösung wird sie durch Aether gefällt; nach dem Trocknen an der Luft ist sie in Wasser und Weingeist unlöslich. Die Zusammensetzung der bei 130° getrockneten Verbindung entsprach der Formel $KO, C_{72}H_{56}N_9SO_{22}$, und die der durch Essigsäure oder Phosphorsäure aus der weingeistigen Lösung des Kalialbuminats gefällten (im Ueberschufs der Säure löslichen), bei 130° getrockneten Substanz der Formel $C_{72}H_{56}N_9SO_{22}$ (Phosphor war in der von phosphors. Kalk freien, mit Essigsäure gefällten Substanz nicht nachzuweisen). Die durch das Kalialbuminat mit schwefels. Kupferoxyd und schwefels. Zinkoxyd erzeugten Niederschläge sind in Wasser und Weingeist unlöslich und ergaben, bei 130° *getrocknet*, die Zusammensetzung $RO, C_{72}H_{56}N_9SO_{22}$; *die mit salpeters. Silberoxyd und (in weingeistiger Lösung)* mit Chlorbaryum erhaltenen Niederschläge ergaben eben so getrocknet die Zusammensetzung $RO, C_{72}H_{56}N_9SO_{22} + HO, C_{72}H_{56}N_9SO_{22}$. — Das Verhalten der Verbindung von Albumin und Kali gegen Reagentien und Lösungsmittel ist dasselbe, wie das des löslichen Caseïns; ein sich jener Verbindung gleich verhaltendes Caseïn-Alkali läfst sich durch Fällen einer weingeistigen Lösung, die aus ganz frischer Milch gewonnen wurde, mittelst Aether und Trocknen des Niederschlags an der Luft erhalten. Dasselbe gilt auch vom Natronalbu-

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 117. 298; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 352; Pharm. Centr. 1852, 554; J. pharm. [3] XXIII, 398.

minat des Blutes und dem Globulinnatron der Krystalllinsen. Wie das Kalialbuminat beim Abdampfen bei 100° fortwährend zu unlöslichen Häuten von coagulirtem Albumin und zu Kali zerfällt und der Rückstand fast unlöslich wird, zerfällt auch die entsprechende Verbindung aus ganz frischer Milch unter denselben Umständen zu unlöslichen Häuten von coagulirtem Caseïn und zu Alkali, und wenn nicht ein besonderes Lösungsmittel im Rückstand vorhanden ist, löst sich nur eine Spur desselben in siedendem Wasser auf. Nicht mehr ganz frische, wenn auch noch neutral reagirende Milch hinterläfst bei dem Abdampfen einen schwach sauren, anscheinend etwas mehr löslichen Rückstand, welcher in weingeistiger oder wässeriger Lösung die Reactionen zeigt, die gewöhnlich für das lösliche Caseïn angegeben werden. Dasselbe gilt von einer Substanz, die man aus dem Kalialbuminat erhält, wenn man eine Lösung desselben mit etwas Milchsäure oder Phosphorsäure versetzt, so dafs der sich bildende Niederschlag wieder verschwindet, nun eindampft und den schwach sauren Rückstand mit kochendem Wasser auszieht. Solches lösliches Caseïn ist nach Lieberkühn ein Zersetzungsproduct und im Organismus niemals in dieser Form enthalten. In der Milch ist nach ihm kein Albumin oder eine demselben analoge Form von freiem, durch Erwärmen gerinnendem Caseïn nachweisbar; die von Scherer (1) bemerkte coagulirbare Substanz, die sich dem Albumin gleich verhalten soll, erhält man nicht nur, wenn frische Milch mit viel Milchsäure oder Essigsäure versetzt und das Filtrat erhitzt wird, sondern auch aus dem ebenso dargestellten Filtrate der gekochten Milch; die gekochte und eingedampfte Milch liefert ebenso, wie die frische bei 40° eingedampfte, bei der Extraction mit kaltem Wasser eine durch Kochen coagulirende Flüssigkeit; das nach Quevenne (durch Filtriren der Milch durch sehr dichtes Papier) dargestellte neutrale, beim Erhitzen gerin-

Albumin. Caseïn.

(1) Ann. Ch. Pharm. XL, 28.

Albumin. Caseïn.

nende Serum ist nicht unbedingt als freies Albumin enthaltend zu betrachten, denn ganz frische Milch, nach dem Eindampfen bei 100° mit wenig kaltem Wasser extrahirt, liefert gleichfalls eine neutrale coagulirbare Flüssigkeit, und auch das Kalialbuminat gerinnt beim Kochen der zuvor mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum versetzten wässerigen Lösung, so dafs also die Gerinnbarkeit einer neutralen Flüssigkeit über die Gegenwart von uncoagulirtem Albumin Nichts lehren kann. Bei dem Behandeln nach Wurtz's Methode (1) liefert die Milch nicht einmal Spuren von löslichem Albumin. Die in der frischen Milch vorkommende stickstoffhaltige Substanz zeigt folgende Formen: die dem Kalialbuminat entsprechende, eine beim Erhitzen gerinnende, eine durch Filtration vom Serum trennbare; bei den bisherigen Untersuchungen seien meist diese drei Formen zugleich in Angriff genommen worden. Lieberkühn läfst es unentschieden, ob Albumin und Caseïn identisch sind, bis genauere Bestimmungen des Schwefelgehalts des letzteren in seinen verschiedenen Formen vorliegen und der bei der Fällung durch die Magenschleimhaut vorgehende Procefs aufgeklärt ist; beide Substanzen enthalten keinen Phosphor.

Fibrin.

Mittheilungen über Fibrin im Allgemeinen und seine Gerinnung im Besonderen hat Panum (2) gemacht.

Brendecke (3) hat die flüchtigen Producte untersucht, welche sich bei der Fäulnifs des Fibrins und des Caseïns bei Abschlufs der Luft bilden. — 2 Unzen fettfreies, aus Ochsenblut dargestelltes Fibrin wurden mit 2 Drachmen zweifach-kohlens. Ammoniak gemischt und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, durch welchen 4 Wochen hindurch während des Tages Kohlensäure unter Erwärmung auf 37 bis 44° geleitet wurde; während der Nacht wurde der den Brei enthaltende Kolben verschlossen. Das durchgeleitete Gas roch bald käseartig,

(1) Ann. ch. phys. [3] XII, 217; Berzelius' Jahresber. XXV, 874. — (2) Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVI, 153. — (3) Arch. Pharm. [2] LXX, 26. Vgl. Bopp's Versuche im Jahresber. f. 1849, 499 ff.

namentlich nach Buttersäure; auch enthielt es eine Zeitlang Schwefelwasserstoff. Die gefaulte Masse gab an Aether fast Nichts ab; sie enthielt an Ammoniak gebunden Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure. Bei einem Versuch, wo ähnliche Mengen Fibrin, zweifach-kohlens. Ammoniak und Wasser in einem nicht ganz luftdicht schliefsenden Gefäfs 4 Wochen lang bei 37° digerirt wurden, bildeten sich dieselben Säuren, die Valeriansäure aber reichlicher; bei der Fäulnifs bei gewöhnlicher Temperatur bildeten sich viel Essigsäure und Buttersäure, aber nur wenig Valeriansäure. — Als 6 Unzen Fibrin mit 3 Unzen Kreide und Wasser zu dünnem Brei angerührt mehrere Monate lang bei 37° digerirt wurden, bildeten sich darin Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Caprinsäure. Fibrin.

Caseïn gab unter gleichen Umständen dieselben Resultate.

F. Hoppe (1) hat einige Versuche mit Chondrin angestellt. Zur Darstellung desselben empfiehlt er, die chondrinhaltigen Knorpel durch halbstündiges Kochen mit Wasser und nachheriges mechanisches Ablösen vom Perichondrium zu trennen, die in dünne Stücke zertheilten reinen Knorpel mehrere Stunden in kaltem Wasser zu maceriren und dann mit hinlänglich viel Wasser in einem Papin'schen Topf etwa eine Stunde lang unter 2 bis 3 Atmosphären Druck zu kochen, die auf 100° erkaltete Flüssigkeit auf mehrere Filter vertheilt zu filtriren, das bei 100° zur Trockne verdampfte Filtrat wiederholt mit kaltem Wasser auszuziehen und mit wenig Alkohol auszukochen, und das rückständige Chondrin bei 120° zu trocknen. In solchem Chondrin waren noch etwa 6,3 pC. Asche enthalten; in solchem, welches gleich nach dem Filtriren der heifsen Lösung mit Essigsäure gefällt und damit digerirt, nachher aber wie oben angegeben behandelt wurde, nur 0,7 pC. Asche. — Chondrin.

(1) J. pr. Chem. LVI, 129; im Ausz. Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVI, 3; J. pharm. [3] XXII, 232.

Chondrin. Beim Behandeln von getrocknetem Chondrin mit kaltem Wasser geht ein Körper in Lösung, welcher die Reactionen des Chondrins zeigt, aber beim Erkalten einer heifsen concentrirten Lösung keine Gallerte giebt; bei längerem Kochen einer Lösung von Chondrin geht dasselbe in diese Modification über, bei allzulange fortgesetztem scheiden sich unlösliche Flocken aus. Bei der *Fällung* des Chondrins durch Essigsäure geht diese nach Hoppe keine *Verbindung* mit dem Chondrin ein; Chondrin ist in essigsäurehaltiger *Flüssigkeit* weniger aufquellbar, als in reinem Wasser. Milchsäure verhält sich wie Essigsäure. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure scheine sich Leucin zu bilden, beim Kochen mit Aetzkali Glycocoll, beim Zusammenschmelzen mit Kali kein Tyrosin, wenig Leucin, viel Oxalsäure und eine andere nicht bestimmte organische Säure.

Leucin. Nach Zollikofer (1) giebt das elastische Gewebe des Thierkörpers bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure als einziges krystallinisches Zersetzungsproduct *Leucin*, und eignet es sich vorzugsweise zur Darstellung des letzteren. Nackenband vom Ochsen wird durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser und nachheriges mechanisches Bearbeiten vom Bindegewebe, durch Aether (wenn nöthig) von Fett befreit, mit verdünnter Schwefelsäure (8 *Th. Hydrat* auf 12 Th. Wasser) 48 *bis 50 Stunden lang* unter zeitweiser *Ersetzung* des verdampfenden Wassers gekocht, die entstandene Lösung mit etwas überschüssiger dünner Kalkmilch versetzt, und einige Stunden lang gekocht, das Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisirt und eingedampft, die von noch ausgeschiedenem schwefels. Kalk getrennte Flüssigkeit im Wasserbade zu dünner Syrupconsistenz eingedampft, wo sich dann namentlich beim Erkalten unreines Leucin abscheidet, welches man durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist reinigt. Die Identität des so erhaltenen Leucins

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 162; im Ausz. Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVI, 5; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 116; J. pharm. [3] XXII, 234.

wurde durch die Elementaranalyse constatirt; es sublimirte, ohne vorher zu schmelzen, bei 212°, bei wenig höherer Temperatur bräunte es sich; 1 Th. löste sich in etwa 27 Th. kalten Wassers, in 1040 Th. kalten 96 procentigen, in 800 Th. heifsen 98procentigen Weingeists. Seine Lösung wurde durch kein Metallsalz, auch nicht durch salpeters. Quecksilberoxydul (wie nach Braconnot angegeben wird) gefällt. Leucin.

Leyer und Köller (1) erhielten durch 4tägiges Kochen von 1 Pfund Gänsefedern (2) mit 4 Schwefelsäure, die mit 12 Wasser verdünnt worden waren, unter zeitweiser Ersetzung des verdampfenden Wassers, nachheriges Versetzen der entstandenen dunkelbraunen Lösung mit überschüssiger verdünnter Kalkmilch, Kochen (es entwickelte sich viel Ammoniak, auch ein eigenthümlicher, an ein s. g. zusammengesetztes Ammoniak erinnernder Geruch) und Filtriren, Neutralisiren des Filtrats mit Schwefelsäure und Fällen der vom schwefels. Kalk getrennten Flüssigkeit mit essigs. Bleioxyd, Kochen der Flüssigkeit mit dem Bleiniederschlag, Ausfällen des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und Concentriren der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit nach längerem Stehen derselben Krystalle von *Tyrosin*, die durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wurden; aus der Mutterlauge von dem Tyrosin fällte starker Weingeist die darin enthaltenen unorganischen Salze, und aus der davon getrennten Flüssigkeit wurde *Leucin* erhalten. Die Identität des Tyrosins und des Leucins wurde durch die Elementaranalyse erwiesen. — Dieselben beiden Zersetzungsproducte wurden auch bei Behandlung von Igelstacheln, Menschenhaaren und Flügel- Tyrosin.

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 258; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 332; J. pr. Chem. LVIII, 273; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 417. — (2) Leyer und Köller theilen noch mit, dafs Federfahnen mit Wasser in Glasröhren eingeschmolzen sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° vollständig lösten; die gelbliche Flüssigkeit roch nach verbrannten Federn und setzte einen flockigen Niederschlag ab.

Tyrosin. deckeln von Maikäfern mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, ebenso auch aus Globulin und Hämatin aus Ochsenblut. Zur Darstellung des Tyrosins aus Globulin kochten Leyer und Köller 40 Stunden lang 1 Pfund des letzteren mit 4 Schwefelsäure und 12 Wasser, erhitzten die mit Kalkmilch etwas übersättigte Lösung, versetzten die Flüssigkeit mit Schwefelsäuse, so dafs sie noch etwas alkalisch reagirte, und dampften das Filtrat dann ein, wo viel Tyrosin auskrystallisirte und aus der Mutterlauge Leucin nach dem oben angegebenen Verfahren erhalten werden konnte.

Piria (1) empfiehlt zur Darstellung des Tyrosins aus Horn, zu einer in einem bleiernen Kessel bis nahe zum Sieden erhitzten Mischung von 1300 Grm. käuflicher Schwefelsäure und 3 Liter Wasser portionenweise 500 Grm. Hornspähne zuzusetzen, 48 Stunden lang kochen zu lassen, die mit vielem Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Kalkhydrat zu neutralisiren, das Filtrat 1 bis 2 Stunden lang (Behufs der Zersetzung der schwefelhaltigen Substanz und der Entfärbung) mit etwas Kalkmilch sieden zu lassen, abermals zu filtriren und durch die bei einer ihrem Siedepunkt nahen Temperatur abdampfende Flüssigkeit einen anhaltenden schwachen Strom von Kohlensäure zu leiten, und nach der Ausfällung des Kalks (es ist gut, wiederholt zu filtriren, und in das Filtrat wieder Kohlensäure einzuleiten) aus der auf 2½ bis 3 Liter eingedampften Flüssigkeit das Tyrosin auskrystallisiren zu lassen. Aus der abgedampften Mutterlauge krystallisirt ein Gemenge von Leucin mit etwas Tyrosin. — Geringe Mengen Tyrosin lassen sich daran erkennen, dafs man sie auf einem Uhrglas mit 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure benetzt und zugedeckt eine halbe Stunde lang stehen läfst, dann mit Wasser verdünnt, mit etwas kohlens. Kalk in der Hitze sättigt, und filtrirt; das Filtrat giebt wegen seines Gehalts an Tyrosinschwefelsäure mit einigen Tropfen einer Eisenchloridlösung, die

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 251; Pharm. Centr. 1852, 910.

keine freie Säure enthält, sogleich eine sehr reiche violette Färbung.

A. Müller (1) hat Versuche über das Verhalten des Harnstoffs im galvanischen Strome angestellt. In reiner wässeriger Lösung wird der Harnstoff hierbei nur sehr langsam zersetzt; am positiven Pol bilde sich Salpetersäure, am negativen wahrscheinlich Methylamin; am letzteren entwickelte sich 4mal so viel Gas (87,5 Wasserstoff auf 12,5 Stickstoff haltend) als am ersteren (Sauerstoff mit wenig Kohlensäure). Harnstoff.

M. Schultze (2) hat den grünen Farbstoff einiger Polypen, Turbellarien und Infusorien besprochen, welchen er als mit Chlorophyll identisch betrachtet. Chlorophyllartiger Farbstoff in niederen Thieren.

Péligot (3) hat im Verfolg seiner physiologisch-chemischen Forschungen über die Seidenwürmer (4) die unorganischen Substanzen untersucht, die bei der Entwickelung dieser Thiere in Betracht kommen. Bei einem Versuche, Seidenraupen aufzuziehen, verfütterte er 1052,5 Grm. Maulbeerbaumblätter, entsprechend 265 Grm. trockener Substanz, mit 30,7 Grm. Asche; bei Beendigung des Versuchs waren vorhanden 136 Grm. (trocken) Blätterrückstände mit 15,7 Grm. Asche, 98 Grm. Entleerungen der Würmer mit 13,5 Grm. Asche, 143,62 Grm. Würmer (entsprechend 20,6 Grm. trockener Substanz) mit 1,9 Grm. Asche. Die Zusammensetzung der Asche ergab sich: Thierchemie. Ernährung.

	Blätter u. Rückstände	Entleerungen	Würmer
Kieselerde	17,6	20,0	3,9
Kohlensäure	18,6	18,0	10,5
Phosphorsäure	10,3	7,6	29,0
Schwefelsäure	1,6	Spur	1,9
Chlor	0,8	1,2	1,1
Eisenoxyd	0,6	0,7	Spur
Kalk	26,2	29,5	8,3
Magnesia	5,8	6,0	9,3
Kali	18,5	17,0	36,0
	100,0	100,0	100,0

(1) J. pr. Chem. LVII, 443. — (2) Compt. rend. XXXIV, 683. — (3) Compt. rend. XXXIV, 278; J. pr. Chem. LV, 441. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 582.

Ernährung. Die jungen Blätter des Maulbeerbaums lassen (getrocknet) 12,5, die ganz entwickelten 10,8 pC. kohlefreier Asche. Der Aschengehalt in den Entleerungen der Würmer (13,2 bis 15,1 pC. der trockenen Substanz und selbst noch mehr) ist um so gröfser, um je älter diese letzteren sind. Die Asche der Larven, nach der Häutung oder dem Fasten derselben, beträgt 9 bis 11 pC. der trockenen Substanz, um so weniger, je mehr sich die Würmer ihrer Reife genähert haben. Die Würmer, welche zu spinnen angefangen haben, hinterlassen nur 4 pC. Asche, die reich an phosphors. Magnesia ist, aber weniger Kali enthält, als die Asche der noch nicht reifen Würmer. Die getrockneten Puppen hinterlassen 7 bis 8 pC. Asche; die Schmetterlinge, welche bei dem Verlassen der Cocons salzhaltige Flüssigkeiten entleeren, enthalten weniger, die männlichen 3,3, die weiblichen 4,3 pC. Asche. Die getrocknete Seide giebt nur 1,2 pC. Asche. Die Eier der Seidenwürmer geben 35,6 pC. getrocknete Substanz, und diese giebt 3,6 pC. Asche (die letztere enthält 53,8 pC. Phosphorsäure, 29,5 Kali, 10,3 Magnesia, 6,4 Kalk.) — Péligot ist der Ansicht, dafs die Blätter des Maulbeerbaums wegen des ungemein grofsen Gehalts an Phosphorsäure und Kali von den Seidenwürmern als einzige Nahrung gewählt werden.

Blut. Lecanu (1) hat Untersuchungen über das Blut veröffentlicht; wir theilen hier seine hauptsächlichsten Schlufsfolgerungen mit. Aus der Vene unmittelbar in bei 12° gesättigter Lösung von schwefels. Natron aufgefangenes Blut läfst beim Filtriren die Blutkörperchen unverändert zurück, und das Filtrat wird nach dem Verdünnen mit dem 7- bis 8fachen Volum Wasser bald zu einer zitternden Gallerte, welche auf einem Leinwandfilter albuminhaltige Flüssigkeit abgiebt und bei dem Auspressen Fibrin hinterläfst; die

(1) Nouvelles études chimiques sur le sang, Paris 1852; J. pharm. [3] XXII, 244. 337; im Ausz. Compt. rend. XXXV, 11; J. pr. Chem. LVII, 355; Pharm. Centr. 1852, 708. Bericht von Thénard Compt. rend. XXXV, 207; Instit. 1852, 253.

mit jener Lösung ausgewaschenen Blutkörperchen geben kein Fibrin, und das Fibrin des von selbst coagulirten oder geschlagenen Blutes, die Entzündungshaut und Aehnliches rühren also ausschliefslich von dem flüssigen Theile des Bluts her. Die Blutkörperchen können mit Lösung von schwefels. Natron so ausgewaschen werden, dafs die ablaufende Flüssigkeit nichts Organisches mehr enthält; wenn dann reines Wasser einwirkt, werden die Blutkörperchen zerstört und ihr Inhalt entleert. Sie enthalten Extractivstoffe, Fette, Salze und Albumin, die von denen des Serums nicht verschieden sind; Globulin, eine eigenthümliche eiweifsartige Substanz, die sich weder im Serum noch im Eiweifs findet und sich dadurch auszeichnet, dafs sie in siedendem 20grädigem Weingeist löslich ist und mit kaltem Wasser eine Lösung bildet, die durch basisch-essigs. Bleioxyd nicht getrübt wird; eine von dem Fibrin verschiedene fibrinartige Substanz, welche perlmutterartig aussehende Bläschen bildet, der Einwirkung caustischer Alkalien deutlich widersteht und wahrscheinlich die Hülle der Blutkörperchen bildet; Hämatosin, einen eisenhaltigen Farbstoff, welcher im reinen Zustand in 45grädigem Weingeist und selbst in Aether löslich ist und etwa 2 pC. der trockenen Blutkörperchen ausmacht; und Wasser, welches letztere etwa $\frac{1}{3}$ des Gewichts der Blutkörperchen aus Ochsenblut beträgt. Blut.

Nach Moleschott (1) gehört Caseïn, in geringer Menge, zu den regelmäfsigen Bestandtheilen des Bluts von Säugethieren (2). Ueber die caseïnartige Substanz im Blut vgl. auch S. 690.

Hétet (3) meint, alkalische Schwefelcyansalze seien in dem Blut, welche in den Lungen unter scharlachrother Färbung Sauerstoff aufnehmen und ihn in den Capillargefäfsen wieder abgeben.

(1) Archiv f. physiol. Heilkunde, XI. Jahrgang, 105; J. pr. Chem. LV, 237; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXIV, 7. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 562. 566. — (3) Compt. rend. XXXIV, 410; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 288.

Blut.

Nach Burin du Buisson (1) enthält das Blut auch im normalen Zustand Mangan, aber Blei und Kupfer (2) fand er nicht darin; im Mittel haben ihm ergeben 1000 Th. Blut :

	Blutkörperchen;	darin Eisenoxyd	Manganoxyd
beim Mann im Normalzustand	128,200	1,220	0,060
„ „ bei Plethora	143,500	1,360	0,071
„ Weib bei Chlorose	63,980	0,500	0,025

Clément (3) fand in dem Venenblut eines Pferdes *A* vor, *B* nach dem Durchschneiden der pneumogastrischen Nerven :

	A	*B*
Wasser	803,4	795,0
Fixe Bestandtheile des Serums . .	53,7	87,3
Fibrin	3,4	3,7
Blutkörperchen	139,5	114,0
	1000,0	1000,0

Nach Funke (4) kann man aus Blut eine krystallisirte organische Verbindung, welche einen eiweifsartigen Stoff einschliefse, erhalten, wenn man das Blut, zur Zerstörung der Blutkörperchen (deren Inhalt die krystallisirbare Substanz liefere) mit etwas Wasser versetzt, unter dem Mikroscop auf einer Glasplatte mit einem Deckblättchen bedeckt langsam verdunsten läfst; er erhielt solche Krystalle aus dem Blut verschiedener Thiere wie auch des Menschen. Solche Krystallbildung in Blut beobachtete auch Kunde (5). Lehmann (6) erhielt die fraglichen Krystalle gröfser, indem er mit Wasser und Aether gemischtes Blut in einen Cylinder brachte, der am einen Ende mit Schweinsblase, am

(1) Sur l'existence du manganèse dans le sang humain etc., Lyon 1852. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 875; f. 1849, 530. — (3) Compt. rend. XXXIV, 977; Instit. 1852, 206; Arch. ph. nat. XX, 246; vgl. Jahresber. f. 1850, 566. — (4) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rationelle Medicin, neue Folge, II, 199. 288; Schmidt's Jahrb. d. ges. Medicin, LXXIV, 273; LXXV, 273; J. pr. Chem. LVI, 193. 384. — (5) Henle u. Pfeufer's Zeitschrift, n. F., II, 271. — (6) Berichte der Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig f. 1852, I, 23; J. pr. Chem. LVI, 65; im Ausz. Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Medicin, LXXV, 274; Pharm. Centr. 1852, 409; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 244.

anderen mit einem Caoutchoucblättchen verschlossen war, durch letzteres wässerigen Weingeist zutreten liefs, bis das Blut sich zu trüben anfing, und dann bei 15 bis 20° Wasser durch die Blase, Weingeist durch das Caoutchouc abdunsten liefs, wo sich schöne Krystalle (bei Meerschweinchenblut bis zu ¾ Linien Durchmesser) bildeten, die sich auch durch Lösen in Wasser von 40 bis 50° und Filtriren der Lösung bei dieser Temperatur, doch schwierig, umkrystallisiren liefsen. Die Krystalle verwittern schnell an der Luft, ihre Lösung gerinnt bei 62 bis 69°, nicht durch Essigsäure, wohl aber durch Weingeist, Mineralsäuren und alle andern Reagentien, welche s. g. Proteïnsubstanzen sonst präcipitiren; Lehmann betrachtet sie als aus eiweifsartigem Stoff und Mineralsubstanz bestehend, der Verbindung von Chlornatrium und Traubenzucker analog. Blut.

J. Hauff und R. Walther (1) haben unter Schlofsberger's Leitung vergleichende Untersuchungen über den Wassergehalt (durch Trocknen bei 120°) und Fettgehalt (durch Ausziehen der getrockneten Substanz mit Aether) des Gehirns angestellt. Von ihren zahlreichen Versuchen geben wir, wo mehrere Bestimmungen mit derselben Substanz angestellt wurden, nur die Mittelzahlen. (J., W., T. bedeuten das Alter der Thiere in Jahren, Wochen, Tagen; die Zahlen bedeuten Procente des frischen Gehirns.) Gehirn.

Erwachsene Thiere	Wasser		Fett	
	Subst. medull.	Subst. cort.	Subst. medull.	Subst. cort.
Katze (1 J.) . .	67,1	82,7	20,9	6,1
Rind (2 J.) . .	69,3	81,0	18,6	6,7
Hund (3 J.) . .	67,0	81,7	18,9	6,7
Schaaf (3 J.) .	69,1	82,9	18,1	6,4
1) Kaninchen (1 J.)	66,2	80,0	20,4	7,1
2) Kaninchen (1 J.)	67,3	80,5	19,8	7,0

Junge Thiere	Wasser		Fett	
	Subst. medull.	Subst. cort.	Subst. medull.	Subst. cort.
Katze (½ J.)	71,9	81,0	17,3	6,3
Kalb (3 W.)	74,7	85,9	14,7	4,7
Kalb (14 T.)	76,3	84,2	14,6	5,5

In einzelnen Gehirntheilen:

	Katze	Kalb	Hund	Kaninchen	
	Medulla oblong.	Corpus striat.	Nerv. olfact.	Med. oblong.	Nerv. olfact.
Wasser	72,1	81,3	80,1	71,1	79,2
Fett	16,2	8,0	10,3	18,2	5,9

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 42; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 120; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVIII, 3; J. pharm. [3] XXIII, 466.

Gehirn. In zwei menschlichen Gehirnen von Erwachsenen :

	Corp. callos.		Subst. cort.		Thalam. opt.		Corp. striat.		Arbor vitae		Pons varoli		Med. oblong.	
	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)
Wasser	70,4	70,2	86,0	84,9	77,3	77,3	80,1	—	80,9	79,9	74,5	71,0	69,4	71,9
Fett	15,6	14,6	4,9	4,8	10,3	10,3	8,2	—	6,3	6,0	12,7	14,4	14,0	15,

Sie schliefsen, dafs die weifse Substanz um 10 bis 14 pC. ärmer an Wasser, und um ebensoviel reicher an Fett ist, als die graue; dafs das menschliche Gehirn im Wassergehalte viele Analogie mit dem Gehirne von jungen Thieren zeigt.

Hinsichtlich des Wasser- und Fettgehaltes des Gehirns von Thieren verschiedener Klassen und Ordnungen fand sich keine erhebliche Differenz bei gleichen Substanzen und gleichen Gehirntheilen. Aufser den oben genannten Thieren wurde noch das Gehirn der folgenden untersucht, aber die graue und die weifse Substanz nicht getrennt :

Erwachsene Thiere	Wasser	Fett	Junge Thiere	Wasser	Fett
Maus	78,3	8,1	Fringilla coelebs (12 T.)	82,3	6,2
Rabe (½ J.)	80,2	5,7	Fringilla chloris (5 T.)	86,1	4,5
Taube (2 J.)	80,6	5,7	Fringilla chloris (6 T.)	86,3	4,3
Taube (1 J.)	82,0	5,1	Lanius colluris	81,2	5,8
Rana temp.	80,0 bis 86,4	7,3 bis 5,1	Taube (14 T.)	82,8	5,5

Schweifs. E. Schottin (1) hat die chemischen Bestandtheile des Schweifses untersucht. Er fand den Schweifs bei normalem Organismus stets sauer reagirend. 100 Theile am Arm (durch Ueberziehen desselben mit einem Schlauch von Gutta-Percha) gesammelter Schweifs enthielten 0,42 pC. Epithelien, 1,13 pC. gelöste, bei 100° nicht flüchtige Substanzen, 0,70 pC. Asche. In dem Schweifs fand Schottin einen eigenthümlichen, von dem des Urins und der Galle verschiedenen Farbstoff; unter den Fetten des Schweifses auch Cholesterin; von flüchtigen Säuren giebt er Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure an; Milchsäure fand er im normalen Schweifse nicht; dafs Ammoniak im frischen Schweifse enthalten sei, fand er nicht bestätigt; Harnstoff suchte er

(1) Archiv f. physiol. Heilkunde, XI. Jahrgang, 73; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 54; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXIV, 8.

im normalen Schweifs vergebens, fand ihn aber darin bei gestörter Urinsecretion (1). Nach längerem Einnehmen von Jodkalium wurde der Schweifs jodhaltig; ein Uebergang von Zucker, Milchsäure, Salicin oder Chinin in den Schweifs liefs sich nicht nachweisen, hingegen betrachtet Schottin den Uebergang von Weinsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure in den Schweifs als gewifs, den von Zimmtsäure als wahrscheinlich. Schweifs.

Brendecke (2) fand in dem Fufsschweifs Valeriansäure, und auch Buttersäure und Caprinsäure seien darin enthalten.

Nach P. A. Favre (3) reagirt der beim Schwitzen zuerst ausbrechende Schweifs stets sauer, der später austretende neutral oder alkalisch, der zuletzt austretende zeige stets alkalische Reaction. Bei dem Abdampfen nehme auch der saure Schweifs alkalische Reaction an. Der in wasserfreiem Alkohol unlösliche Theil des Schweifses (von welcher Flüssigkeit Favre 40 Liter in Untersuchung nahm; wie so grofse Mengen gesammelt wurden, ist nicht angegeben) enthält Fragmente der Epidermis in unerheblicher Menge, Spuren von phosphors. Alkali- und Erdsalzen, viel Chlornatrium, etwas Chlorkalium, sehr wenig schwefels. Alkalien und Albuminate, Spuren von phosphors. Alkalien und Kalksalzen, keine Magnesia, keine Harnsäure, kein Ammoniak. Der in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Theil enthält an Natron und an wenig Kali gebunden Milchsäure (die durch die Analyse des Zinksalzes constatirt wurde) und eine besondere, als *Hidrotinsäure* bezeichnete Säure, die im freien Zustand syrupartig, unkrystallisirbar, in wasserfreiem Alkohol löslich ist, mit fast allen Basen lösliche Salze bildet und deren Silbersalz $AgO, C_{10}H_8NO_{13}$ sich in wasserfreiem Alkohol nur sehr wenig löst. Der in Aether lösliche Theil besteht nur aus Harnstoff und wenig

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 597. — (2) Arch. Pharm. [2] LXX, 34. — (3) Compt. rend. XXXV, 721; J. pr. Chem. LVIII, 365.

Schweifs. Fett. Der an verschiedenen Tagen an demselben Individuum ausgeschiedene Schweifs zeigt nach Favre nur geringe Schwankungen in der Zusammensetzung; nach einer Analyse giebt Favre für 10000 Th. Schweifs an : 22,305 Chlornatrium, 2,437 Chlorkalium, 0,115 schwefels. Alkalien, Spuren von phosphors. Alkali- und Erdsalzen, Kalksalzen und Epitheliumtrümmern, 0,050 Verbindungen von Albumin mit Alkalien, 3,171 milchs. Natron und Kali, 15,623 hidrotins. Natron und Kali, 0,428 Harnstoff, 0,136 Fett, 9955,733 Wasser.

Bei der Fortsetzung ihrer Untersuchungen (1) über die in den Hautpusteln der Batrachier enthaltene Flüssigkeit kamen Gratiolet und Cloëz (2) zu der Ansicht, das darin enthaltene Gift sei in Alkohol löslich und basischer Natur.

Knochen; Zähne; Schneckenschalen. Kindler (3) entwickelte die Ansicht, die ungewöhnlich grofsen Dimensionen von Schädeln wie die lange Erhaltung von Knochen überhaupt aus der Römerzeit, welche in der Gegend von Raab in Ungarn ausgegraben wurden, beruhe auf der Ausscheidung von kohlens. Kalk aus dem mit den Knochen in Berührung gekommenen Wasser.

Joy (4) fand *A* in der Rinde, *B* in der inneren Masse eines Stofszahns vom Narwall in Procenten :

	$3\,CaO, PO_5$	CaO, CO_2	$2\,MgO, PO_5$	$CaFl$	Wasser	Knorpel
A	51,50	5,96	4,60	2,34	11,01	24,59
B	53,32	3,55	3,20	1,74	11,53	26,66.

In dem Gehäus der Gartenschnecke (*Helix pomatia*) fand er 98,5 pC. kohlens. Kalk und 1,5 organische Substanz; Phosphorsäure, Kieselerde, Fluor, Magnesia und Alkalien liefsen sich darin nicht nachweisen.

Linsenkapsel. J. C. Strahl (5) hat Versuche über das chemische

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 598. — (2) Compt. rend. XXXIV, 729; J. pharm. [3] XXII, 37; J. pr. Chem. LVI, 468. — (3) Pogg. Ann. LXXXVII, 611. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 365; Pharm. Centr. 1852, 542. — (5) Archiv f. physiolog. Heilkunde, XI. Jahrg., 332; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXV, 278.

Verhalten der Linsenkapseln aus Ochsenaugen angestellt, ohne bestimmtere Resultate zu erhalten. Er fand das Material derselben mit dem der mittleren Arterienhaut sich ähnlich verhaltend, aber doch nicht identisch.

Riegel (1) theilt mit, *A* in hellblankem, *B* in braunblankem, *C* in braunem Leberthran vom Kabliau (*Gadus morrhua*), *D* und *E* in Leberthran von Rochen (*Raja clavata* und *Raja batis*) für 1000 gefunden zu haben : Leberthran.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Schwefel . . .	0,200	0,180	0,160	0,170	0,175
Phosphor . . .	0,205	0,140	0,090	0,184	0,190
Jod	0,327	0,405	0,350	0,386	0,392
Brom	0,045	0,048	0,037	0,039	0,037
Chlor	1,120	1,133	1,020	1,125	1,122
Schwefelsäure . .	0,640	0,692	0,475	0,618	0,610
Phosphorsäure . .	0,710	0,753	0,632	0,720	0,733

Winckler (2) hält den Leberthran für ein organisches Ganzes; derselbe zerfalle bei der Verseifung durch Kali zu Oel- und Margarinsäure und Propyloxyd, durch Bleioxyd zu Oel-, Margarin- und Propylsäure, und gebe bei beiden Verseifungsarten kein Glycerin; nur er unter den fetten Oelen könne bei der Destillation mit Kali und Wasser Propylamin geben (vgl. S. 553).

Ueber das Fett verschiedener Thiere vgl. S. 503 ff.

Lassaigne (3) fand die Zusammensetzung des durch künstliche Fisteln *A* aus der Parotis, *B* aus der Submaxillardrüse einer Kuh, *C* aus der Parotis eines Widders, *D* aus der Parotis eines Pferdes entleerten Speichels für 1000 Theile : Speichel.

(1) Arch. Pharm. [2] LXX, 18; J. pharm. [3] XXII, 79. Literarhistorische Notizen über den Leberthran, namentlich den Jodgehalt desselben, theilt Wackenroder (Arch. Pharm. [2] LXX, 23) mit. — (2) N. Repert. Pharm. I, 165; Jahrb. pr. Pharm. XXV, 110; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 431; J. pharm. [3] XXII, 225. — (3) J. chim. méd. [3] VIII, 393.

Speichel.

	A	B	C	D
Spec. Gew.	1,0108	1,0065	1,0102	1,0045
Wasser	990,74	991,14	989,00	992,00
Schleim	0,44	1,73	1,00	2,00
Lösliche thierische Substanz		1,80		
Kohlens. Alkali . .	3,38	0,10	3,00	1,08
Chlor-Alkalimetall . .	2,85	5,02	6,00	4,92
Phosphors. Alkali . .	2,49	0,15	1,00	Spur
Phosphors. Kalk . .	0,10	0,06	Spur	Spur
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00

Speichelsteine.

Semmola (1) fand in einem Speichelstein 72,5 pC. phosphors. Kalk und 27,5 pC. thierische Stoffe, Wasser und Spuren von Eisenoxyd. Er ist der Ansicht, in Speichelsteinen von Menschen sei in der Regel phosphors. Kalk, bei denen von Thieren, namentlich von Pferden, kohlens. Kalk vorherrschend.

Milch.

E. Filhol und N. Joly (2) analysirten die Milch einer monströsen Kuh (mit der durch J. Geoffroy-Saint-Hilaire als *monstruosité pygomèle* bezeichneten Abnormität), *A* aus den Zitzen rechts, *B* aus den Zitzen links, *C* aus einem zwischen beiden befindliche milchgebenden monströsen Organe; ferner *D* Ziegenmilch :

	A	B	C	D
Butter	6,70	6,80	1,18	3,45
Caseïn	6,12	6,25	4,83	3,89
Milchzucker	3,48	3,48	2,16	4,62
Extractivstoffe und Salze .	3,43	3,48	—	0,76
Wasser	80,27	79,99	91,83	87,28
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Ueber das Caseïn der Milch vgl. S. 692 ff.

Excremente.

Einige Versuche mit den Excrementen von Fledermäusen hat Lecanu (3) beschrieben.

Harn.

W. Marcet (4) hat den menschlichen Harn nach folgendem Verfahren untersucht. Der sauer reagirende

(1) Aus Rendiconto dell' Academia di Napoli VIII, 102 in J. pr. Chem. LV, 507. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 355; J. pharm. [3] XXI, 343; Compt. rend. XXXIV, 640. — (3) J. pharm. [3] XXI, 276; J. pr. Chem. LVI, 249. — (4) Arch. ph. nat. XX, 144; Chem. Gaz. 1852, 345.

Harn wurde im Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet, dann durch wiederholtes Behandeln mit kleinen Mengen siedenden Weingeists ausgezogen, bis sich der Weingeist nicht mehr färbte. Die so erhaltene weingeistige Lösung reagirte deutlich sauer; nach vorsichtigem Ueberschichten von Aether krystallisirte aus derselben Harnstoff in so grofser Menge, um es Marcet als bewiesen betrachten zu lassen, dafs der Harnstoff ganz oder gröfstentheils im freien Zustand im Harn enthalten ist. Die von dem ausgeschiedenen Harnstoff getrennte ätherische Flüssigkeit wurde mit Barytwasser neutralisirt (Schwefelsäure war in der Flüssigkeit nicht enthalten), bis zur Verjagung des Alkohols und des Aethers eingedampft, dann der Baryt mittelst Schwefelsäure ausgefällt und nach dem Schütteln mit gewöhnlichem Weingeist filtrirt; das, noch Harnstoff enthaltende, Filtrat wurde mit Wasser und Aether geschüttelt, wo sich eine obere ätherische Schichte bildete, die rosenfarbig war und die Säuren in Lösung enthielt. Diese ätherische Schichte hinterliefs beim Verdunsten eine wässerige Flüssigkeit mit vielen farblosen Krystallen, die sich im Allgemeinen der Hippursäure ähnlich verhielten, aber beim Erhitzen einen von dem dieser Säure verschiedenen Geruch ausstiefsen; mit diesen Krystallen schied sich eine rosenfarbige, harzartige, stark sauer reagirende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether in der Hitze lösliche Substanz aus, in welcher sich nach einigen Tagen von den vorhergehenden verschiedene Krystalle bildeten. Harn.

Nach einem ähnlichen Verfahren will G. Harley (1) den Farbstoff des Harns rein darstellen. Bis zur Syrupdicke eingedampfter Harn (während des Eindampfens seien die auskrystallisirenden Salze wiederholt zu entfernen) soll durch wiederholtes Behandeln mit Weingeist ausgezogen, der dunkelrothe Auszug zum Sieden erhitzt und mit Kalk-

(1) Pharm. J. Trans. XII, 243; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 269.

Harn.

hydrat bis zur Entfärbung versetzt werden, die durch Filtration getrennte, mit kochendem Aether ausgewaschene Kalkverbindung mit Salzsäure zersetzt und mit Weingeist behandelt werden, die weingeistige Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Aether versetzt und die nach einiger Zeit durch Zusatz von Wasser abgeschiedene ätherische Lösung des Farbstoffs zur Trockne verdampft werden. Der zurückbleibende Farbstoff bilde getrocknet eine bräunlich-schwarze glänzende, in Wasser unlösliche, in Weingeist und in Aether lösliche Masse, die beim Verbrennen etwas Eisenoxyd zurücklasse; dieser Farbstoff sei eine abgeänderte Form des Hämatins, und unterscheide sich von diesem nur im Eisengehalt.

Ueber die Normalbestandtheile des Harns überhaupt hat Heller (1) Mittheilungen veröffentlicht. — Scherer (2) fand das Gewicht und die Zusammensetzung des Harns, welchen *A* ein Mädchen von 3½ Jahren und 29 Pfund Gewicht, *B* ein Knabe von 7 Jahren und 40 Pfund, *C* ein Mann von 22 Jahren und 112 Pfund, *D* ein Mann von 38 Jahren und 125 Pfund, *E* ein sich zu Tode hungernder Geisteskranker von 50 Jahren innerhalb 24 Stunden entleerten (die folgenden Zahlen bedeuten Gramme):

	Harn	Wasser	Unorgan. Salze	Harnstoff	Extractivst. Harnsäure und Schleim
A	755	728,87	10,98	12,98	2,17
B	1077	1044,60	10,23	18,29	3,88
C	2156	2081,43	23,63	27,01	24,34
D	1761	1689,77	20,92	29,82	20,48
E	589	565,31	3,62	7,48	10,59

Ueber den Uebergang verschiedener Stoffe in den Harn.

Nach Kletzinsky (3) geht der Riechstoff des Safrans in den Harn über, aber der Farbstoff des Safrans weder in den Harn noch in die Faeces, ebensowenig der Farbstoff

(1) Heller's Archiv f. physiol. u. pathol. Chem. 1852, 10. 87. 121. — (2) Aus den Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. in Würzburg III, 180 in Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVII, 284. — (3) Heller's Arch. f. physiol. u. pathol. Chem., 1852, 46. 211.

des Blauholzes. Auch die Farbstoffe des Krapps, Saflor, Blattgrün, Karmin, Farbstoff des Sandelholzes, des Fernambukholzes, der Avignon-Körner, Hämatin gehen nach demselben nicht in den Harn über. — Heller hat angegeben (1), Indigo gehe bei keiner Anwendungsweise in den Harn über. — Nach Ranke (2) geht der Indigo allerdings in den Harn über, und zwar in der Form als Indigweifs, so dafs der Harn hauptsächlich nach längerem Stehen an der Luft blaue Färbung zeige. Hinsichtlich der Veränderung des Salicins beim Uebergang in den Harn bestätigte Ranke im Wesentlichen die von Laveran und Millon (3) angegebenen Resultate. Nach dem Genufs von grofsen Dosen Salicin geht dasselbe theilweise unverändert in den Harn über; als Zersetzungsproducte des Salicins finden sich im Harn Saligenin, Salicylwasserstoff (salicylige Säure) und Salicylsäure; Zucker enthält der Harn nach dem Genusse von Salicin nicht; ob im menschlichen Organismus aus Salicin auch Phenol gebildet werde (4), betrachtet Ranke als zweifelhaft oder wenigstens als unentschieden. Ranke vergleicht die Wirkungen des thierischen Organismus den Wirkungen eines Ferments bei Gegenwart alkalischer Basen. Salicin, mit zweifach-kohlens. Natron versetzt und durch Bierhefe in Gährung gebracht, bilde Saligenin und Salicylwasserstoff; Harnsäure unter denselben Umständen bei 32° Oxalsäure, Harnstoff und kohlens. Ammoniak; Gerbsäure Gallussäure und huminartige Stoffe; Amygdalin Ameisensäure, Ammoniak und einen in Alkohol und in Aether löslichen krystallisirbaren Körper, aber keine Blausäure. Auch in dem von einem Kaninchen nach dem Genufs von 5 Grm. Amygdalin gelassenen Harn sei viel Ameisensäure enthalten gewesen.

Ueber den Uebergang verschiedener Stoffe in den Harn.

(1) Wien. Med. Wochenschr. 34, 1851; Heller's Archiv 1852, 372. — (2) J. pr. Chem. LVI, 1; im Ausz. J. pharm. [3] XXII, 228. — (3) Ann. ch. phys. [3] XII, 145; Berzelius' Jahresber. XXV, 907. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 581.

Harn bei Krankheiten.

In Harn bei *Hydrops anasarca*, von 1,011 spec. Gew. und deutlich saurer Reaction, fand Neubauer (1) 97,350 pC. Wasser; 0,075 phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia und schwefels. Salze; 0,750 Albumin; 1,825 Extractivstoff, Ammoniaksalze, Blasenschleim nebst Spuren von Harnsäure und Harnstoff.

In dem Harn der Kröte fand Hautz (2) Harnstoff (etwa ½ pC. des frischen Saftes), keine Harnsäure.

Harnsteine u. a. krankhafte Concretionen.

Ueber cystinhaltige Harnsteine und cystinhaltigen Harn von Menschen hat Jul. Müller (3) Mittheilungen gemacht (für den inneren Theil eines solchen Harnsteins giebt er an: 26,25 pC. harns. Ammoniak, 2,50 Harnsäure, 55,55 Cystin, 7,50 phosphors. Magnesia-Ammoniak mit Spuren von phosphors. Kalk, 7,50 Wasser), über Harngries Wittstein (4), über einen Blasenstein von einem Pferde Hübener (5). Landerer (6) beschrieb einen Harnstein, den er als aus Urostearin und Urrhodin, die mit einem Ammoniaksalz verbunden seien, bestehend betrachtet, und machte auch Mittheilungen über einen Gichtknoten. — Nach Goebel d. j. (7) sind die Concretionen, welche Goebel d. ä. (8) als Harnsteine, die aus harniger Säure (Xanthicoxyd) bestehen, betrachtet hatte, Bezoare, und bestehen dieselben wesentlich aus Ellagsäure (Bezoarsäure) (9); die daraus dargestellte Säure ergab bei 200° getrocknet die Zusammensetzung $C_{14}H_2O_7$, HO, bei 120° getrocknet enthielt sie 1 Aeq. Wasser mehr. Das Kalisalz derselben wurde von sehr wechselnder Zusammensetzung erhalten; es wird beim Umkrystallisiren aus Wasser schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, so dafs sein Kaligehalt stets abnimmt.

(1) Arch. Pharm. [2] LXIX, 298; J. pharm. [3] XXII, 78. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 127. — (3) Arch. Pharm. [2] LXIX, 297. 329; Pharm. Centr. 1852, 448; J. pr. Chem. LIX, 188; J. pharm. [3] XXII, 76. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 520. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXI, 17. — (6) Daselbst LXX, 151. — (7) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 280. — (8) Jahresber. f. 1851, 604. — (9) Vgl. Wöhler und Merklein in Ann. Ch. Pharm. LV, 129; Berzelius' Jahresber. XXVI, 504.

— Bley (1) fand in einer Concretion aus dem Schenkelabscesse eines Menschen 10 pC. Eiweifs mit Chlorcalcium, 5 Cholesterin, 10 weiches Fett mit Gallenfarbstoff, 45 phosphors. Magnesia-Ammoniak, 30 Kieselerde. — Die degenerirten, vergröfserten und steinhart gewordenen lymphatischen Ganglien der Bauchhöhle eines Elephanten fanden E. Filhol und N. Joly (2) zusammengesetzt aus 82,38 pC. organischer Substanz, 15,12 phosphors. Kalk und 2,50 kohlens. Kalk. Harnsteine u. a. krankhafte Concretionen.

Einige Bemerkungen über blauen Eiter hat Bracon-not (3) mitgetheilt, eine Analyse einer krebsartigen Geschwulst van den Corput (4). Eiter; Krebs.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXII, 1; Pharm. Centr. 1852, 845. — (2) Compt. rend. XXXV, 893; Pharm. Centr. 1852, 745. — (3) J. chim. méd. [3] VIII, 454. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 486.