

der Glimmer. Er würde sich besser an die ersten anschliessen, wie dies bereits Herr Dr. Kennigott ¹⁾ bemerkt, aber vielleicht dann noch andere Veränderungen zweckmässig nach sich ziehen.

Über die Einwirkung doppeltschwefeligen Alkalien auf organische Substanzen.

Von Fr. Rochleder und Dr. R. Schwarz.

I. Amalinsäure.

Der Eine von uns hat vor mehreren Jahren unter dem Namen Amalinsäure ein Oxydationsproduct des Kaffeein beschrieben, welches mit mehreren daraus hervorgehenden Zersetzungsproducten, dem Cholestrophan und dem Murexoin eine den Abkömmlingen der Harnsäure homologe Reihe bildet (Sitzungsb. der kais. Akademie, Juliheft, 1850). Wir haben das Product der Einwirkung des doppeltschwefeligen Ammoniaks auf die Amalinsäure analysirt. Wird Amalinsäure mit einer concentrirten Lösung des doppeltschwefeligen Ammoniaks im Ueberschusse übergossen, so löst sie sich beim Erwärmen in einigen Augenblicken vollkommen auf. Die Lösung ist sehr blassgelb gefärbt. Steigt die Temperatur der Lösung bis zu ihrem Siedepunkte, so wird die Farbe dunkler gelb und es erscheinen einige nadelförmige Krystalle, deren Menge beim Sieden der Lösung rasch sich vermehrt, so zwar, dass nach wenigen Minuten die Flüssigkeit ganz davon erfüllt ist und breiartig wird. Wird die Flüssigkeit vom Feuer entfernt, so dauert das Kochen in derselben noch einige Minuten fort, die gelbe Farbe verschwindet und das Ganze erstarrt zu einer Masse weisser, seidenglänzender Nadeln, welche die Mutterlauge wie ein Schwamm einsaugen, so dass das Gefäss umgekehrt werden kann, ohne dass der Inhalt herausfällt.

Man bringt diese Masse auf ein Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser, presst sie zwischen erneutem Löschpapier und trocknet sie im leeren Raume über Schwefelsäure.

Die Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0.3755 Substanz gaben 0.600 Kohlensäure und 0.183 Wasser.
- I. 0.3760 Substanz gaben 0.542 Platin.

¹⁾ Das Mohs'sche Mineralsystem u. s. w. 1853; S. 19.

II. 0·3980 Substanz gaben 0·630 Kohlensäure und 0·192 Wasser.

II. 0·324 Substanz gaben 0·458 Platin.

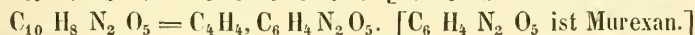
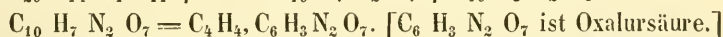
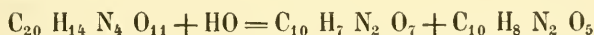
Die Amalinsäure, die zur Darstellung verwendet wurde, stammte von zwei Bereitungen her, und die Übereinstimmung der Resultate scheint uns eine Bürgschaft für die Richtigkeit derselben.

Die erhaltenen Zahlen geben auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.		Gefunden.	
					I.	II.
20 Äquiv.	Kohlenstoff	= 120	—	43·17	—	43·31
14 „	Wasserstoff	= 14	—	5·04	—	5·41
4 „	Stickstoff	= 56	—	20·14	—	20·47
11 „	Sauerstoff	= 88	—	31·65	—	30·81
			278	— 100·00	—	100·00

Schwefel ist in der Substanz nicht enthalten, wir haben uns davon durch mehrere Versuche überzeugt. Der etwas zu hoch gefundene Wasserstoff rührt von dem kalten Mischen im Mörser her; eine erhöhte Temperatur liess eine Zersetzung der Substanz befürchten, das Mischen in der Röhre vermittelt des gewundenen Drathes ging nicht an, da die faserige Structur der Substanz eine genaue Mengung auf diese Weise nicht zuließ.

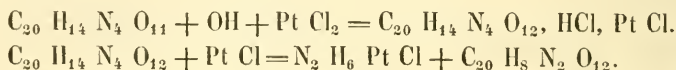
Dieser Zusammensetzung nach ist die Substanz eine Verbindung von der Oxalursäure der Kaffer-Eiche mit dem Murexan dieser Reihe, weniger einem Äquivalente Wasser.



In feuchtem Zustande der Luftausgesetzt, färbt sich die Substanz in Folge des Ammoniakgehaltes der Atmosphäre bald rosenroth, erhitzt wird sie zersetzt und stösst einen aus deutlich erkennbaren Krystallflittern bestehenden, zum Theil farblosen, zum Theil purpurfarbenen Rauch aus. In allen Lösungsmitteln ist dieser Körper sehr schwer oder unlöslich, nur in Säuren löst er sich mit grosser Leichtigkeit. Mit Platinchlorid versetzt, gibt die salzsaure Lösung weder für sich noch auf Zusatz von Alkohol und Äther einen Niederschlag, die Substanz ist daher weder eine Base noch ein Ammoniaksalz. Wird die Substanz mit wässrigem Platinchlorid übergossen und längere Zeit

sich selbst überlassen, so geht eine Zersetzung vor sich, in Folge deren eine chlor- und stickstoffhaltige Platinverbindung in schönen lichtgelben Krystallen sich ausscheidet, die in Alkohol unlöslich sind. Diese Krystalle hinterliessen geglüht 58.77 pCt. metallisches Platin. Die Verbindung $\text{N}_2 \text{H}_6 \text{Pt Cl}$ von Reiset fordert 58.68 pCt. Platin.

Die Zersetzung, welche hier vorgehen muss, lässt sich durch folgendes Schema darstellen:



Der Körper $\text{C}_{20} \text{H}_8 \text{N}_2 \text{O}_{12}$ ist aber seiner Zusammensetzung nach wasserfreie Parabansäure der Kaffer-Eiche mehr wasserfreier Mesoxalsäure derselben Reihe.



Ob die gepaarte Parabansäure (i. e. Cholestrophan) und die der Mesoxalsäure entsprechende Verbindung unter Aufnahme von je zwei Äquivalenten Wasser sich in der Flüssigkeit über der Platinverbindung aufgelöst befinden, zu untersuchen, hinderte uns die geringe Menge der zur Disposition stehenden, kostspieligen Substanz.

II. Stearopten aus Cassiaöl.

In Gemeinschaft mit Herrn Prof. Hlasiwetz hat Einer von uns einen krystallinischen Körper unter dem Namen Stearopten aus Cassiaöl beschrieben. Herr Apotheker Dittrich, dessen Güte wir damals das Material zu danken hatten, hat durch eine neue Quantität dieses Stoffes uns in den Stand gesetzt, einige weitere Versuche darüber anzustellen.

Es wurde in der erwähnten Arbeit (Sitzungsb. der kais. Akademie, Juniheft 1850) die Vermuthung ausgesprochen, dass das durch Umkrystallisiren gereinigte Stearopten eine Verbindung zweier Körper sein könne, wofür die Zusammensetzung des flüchtigen Öles sprach, das durch Einwirkung von wässriger Kalilauge auf das Stearopten sich bildet. Diese Vermuthung ist zur Gewissheit geworden.

Wenn das Stearopten mit einem Überschusse von doppeltsohwefeligsäurem Natron (in Wasser gelöst) übergossen wird, wirken beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein.

Wird das Gemisch zum Sieden erhitzt, so schmilzt das unreine Stearopten zu einem bräunlichen Öle, während die schwefeligsaurer Natronlösung sich gelblich färbt. Lässt man, nachdem das Sieden fünf Minuten gedauert hat, die Flüssigkeit langsam abkühlen, so löst sich plötzlich beim Umschütteln das Stearopten gänzlich auf, unter Zurücklassung eines schmierigen, braunen Harzes, welches das rohe Stearopten verunreinigte. Man filtrirt die Lösung schnell von dem Harze ab und lässt sie weiters sich abkühlen. Es zeigen sich nach einiger Zeit einzelne Krystalle am Boden der Flüssigkeit. Rührt man die Flüssigkeit durch einander und reibt an den Wänden mit einem Glasstabe, so trübt sie sich und setzt eine Menge von krystallinischen Flocken ab, die man auf einem Filter sammelt. Die abfiltrirte Lösung erstarrt nach dem völligen Erkalten zu einer Krystallmasse von schneeweisser Farbe, welche die Mutterlauge in sich einsaugt. Man presst die Krystalle zwischen feiner Leinwand, wäscht sie mit etwas Alkohol ab und presst sie von Neuem.

Auf diese Weise zerlegt sich das Stearopten in einen sich zuerst ausscheidenden, krystallisirten Körper und in einen zweiten, der mit doppeltschwefeligsauerm Natron in Verbindung tritt. Wir wollen den Ersten Benzhydrolsäure, den Zweiten Benzhydrol nennen. Das Stearopten ist demnach eine Verbindung von Benzhydrolsäure und Benzhydrol. Das Benzhydrol verbindet sich wie Bittermandelöl oder alle Aldehyde nach den Versuchen von Bertagnini mit zwei Äquivalenten schwefeliger Säure und einem Äquivalente Natron, während die Benzhydrolsäure frei wird.

So leicht es gelingt, die Benzhydrolsäure zu erhalten, so unmöglich ist es, das Benzhydrol rein darzustellen. Aus der Verbindung mit schwefeliger Säure und Natron abgeschieden, nimmt es so rasch Sauerstoff auf, dass man stets Producte einer weiter oder weniger weit fortgeschrittenen Oxydation des Benzhydrol erhält, wenn man dieses darzustellen versucht. Der Wasserstoffgehalt nimmt in diesen Producten ab, der Sauerstoffgehalt zu, je länger sie der Atmosphäre ausgesetzt sind.

Die Krystalle der Benzhydrolsäure, so wie sie sich bei der oben angegebenen Bereitungsweise ausscheiden, sind gelblich gefärbt. Diese Farbe ist ihnen nicht eigenthümlich, sie rührt von einer Spur färbender Materie her, die übrigens auf das Resultat der Analyse ohne Einfluss ist.

0·1475 Substanz gaben 0·3940 Kohlensäure und 0·0830 Wasser. Die Substanz wurde im Vacuum getrocknet.

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
42 Äquiv.	Kohlenstoff	= 252 — 73·04 —	72·84
21 „	Wasserstoff	= 21 — 6·09 —	6·25
9 „	Sauerstoff	= 72 — 20·87 —	20·91
		345 — 100·00 —	100·00

Um die Spur fremdartiger Materie wegzuschaffen, welche die gelbliche Färbung der Säure bedingt, genügt es, dieselbe mit Kalkwasser zu schütteln, die Lösung zu filtriren und aus der filtrirten Flüssigkeit durch eine Säure die Benzhydrolsäure zu fällen. Sie erscheint in voluminösen, schneeweissen Flocken, die mit kaltem Wasser gewaschen werden, worin die Säure sehr schwer löslich ist.

Wird Benzhydrolsäure in Kalkwasser gelöst, durch einige Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure etwas von der Säure ausgefällt, um sicher zu sein, dass kein überflüssiger Kalk vorhanden sei, so erfolgt auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung ein weisser, flockiger Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet einen Stieh ins Violette bekommt. Über 100° C. erhitzt, schmilzt das Silbersalz und erstarrt beim Erkalten zu langen Nadeln.

0·2350 des Salzes gaben 0·4755 Kohlensäure und 0·097 Wasser
0·2615 Salz hinterliessen 0·0555 metallisches Silber oder 21·22 pCt. metallisches Silber.

Dies entspricht folgender Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
42 Äquiv.	Kohlenstoff	= 55·07 —	55·14
21 „	Wasserstoff	= 4·59 —	4·58
10 „	Sauerstoff	= 17·46 —	17·50
0·9 „	Silberoxyd	= 22·85 —	22·78
		100·00 —	100·00

Es enthält eine kleine Menge freier Säure beigemengt. Ferner hat die Säure $C_{42}H_{21}O_9$ ein Äquivalent Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, während das Salz getrocknet wurde. So viel geht aus der Analyse des Salzes hervor, dass das Atomgewicht der Säure dreimal so gross ist, als ihrer einfachsten Formel $C_{14}H_7O_3$ entspricht.

Wird die Verbindung des Benzhydrols mit doppeltschwefelig-saurem Natron mit Schwefelsäure übergossen, die mit viel Wasser

verdünnt ist, so scheidet sich unter Entwicklung von schwefeliger Säure ein farbloses, ätherisches Öl aus, das nach mehreren Stunden zu Krystallen erstarrt. Das Öl so wie die Krystalle besitzen den starken Zimmtgeruch des Stearopten. Aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisiert und im Vacuo getrocknet, gaben sie bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2330 Substanz gaben 0.6380 Kohlensäure und 0.1355 Wasser.
Auf 100 Theile berechnet:

			Berechnet.	Gefunden.
42 Äquiv.	Kohlenstoff	= 252 —	74.77 —	74.63
21 „	Wasserstoff	= 21 —	6.23 —	6.45
8 „	Sauerstoff	= 64 —	19.00 —	18.92
		337 —	100.00 —	100.00

Die Formel $C_{42} H_{21} O_8$ drückt die Zusammensetzung eines Gemenges von $C_{14} H_7 O_2$ und $C_{14} H_7 O_3$ oder $C_{42} H_{21} O_9$ aus. Die Substanz, welche in der schwefeligen Verbindung enthalten ist, oxydirt sich sowohl in dieser Verbindung, als noch viel lebhafter, wenn sie aus derselben ausgeschieden wird.

Wird die Verbindung des zweifachschwefeligen Natrons mit Benzhydrol mit Wasser zum Sieden erhitzt, so scheidet sich aus der Flüssigkeit eine Menge von Öltröpfchen aus, die sich an der Oberfläche zu einem, dem Cinnamylwasserstoffe ähnlichen Öle sammeln, das bei Berührung mit einem festen Körper zu einer Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol werden reine, glänzende, farblose Krystalle gewonnen, die lufttrocken zur Analyse verwendet wurden.

0.266 dieser Krystalle gaben 0.7380 Kohlensäure und 0.1545 Wasser.

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung und Formel:

			Berechnet.	Gefunden.
28 Äquiv.	Kohlenstoff	= 168 —	75.6 —	75.66
14 „	Wasserstoff	= 14 —	6.3 —	6.45
5 „	Sauerstoff	= 40 —	18.1 —	17.89
		222 —	100.0 —	100.00

$C_{28} H_{14} O_5$ ist der Ausdruck für ein Gemenge von $C_{14} H_7 O_2$ und $C_{14} H_7 O_3$ zu gleichen Äquivalenten. Auch hier hat die Oxydation schon bedeutende Fortschritte gemacht.

Eine auf dieselbe Weise bereitete Substanz wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol mehrere Stunden auf 100° C. erwärmt, wobei sie als gelbes Öl erscheint, das nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.322 Substanz gaben 0.8575 Kohlensäure und 0.1840 Wasser.

			Berechnet.	Gefunden.
42 Äquiv.	Kohlenstoff	= 252 —	73.04 —	72.57
21 „	Wasserstoff	= 21 —	6.09 —	6.34
9 „	Sauerstoff	= 72 —	20.87 —	21.09
		345 —	100.00 —	100.00

Es ist ein Körper von nahe derselben Zusammensetzung, welche der Benzhydrolsäure zukömmt, durch Oxydation des Benzhydrols gebildet worden.

Die fortschreitende Oxydation, welche das Benzhydrol in Berührung mit dem Sauerstoffe der Luft erleidet, zeigt sich durch die Veränderungen, welche das Benzhydrol nach längerer Aufbewahrung in seiner Farbe und anderen Eigenschaften darbietet. Reine, farblose Krystalle wurden nach mehrmonatlicher Aufbewahrung unter einer Glasglocke gelb, an manchen Stellen zimmtbraun. Einige waren schwarz gefärbt.

Wenn die Verbindung des Benzhydrol mit doppeltchwefelig-saurem Natron mit Kalilauge übergossen wird, scheidet sich das Benzhydrol ebenfalls in Öltröpfchen aus.

Wir führen hier die Analyse der doppeltchwefeligen Natronverbindung des Benzhydrol an, bemerken aber, dass es unter vier Darstellungen nur einmal gelang, die Substanz so schnell trocken zu erhalten, dass sie nicht durch Oxydation verändert war.

0.4400 gaben 0.5230 Kohlensäure und 0.1285 Wasser.

0.3750 gaben 0.1730 schwefelsaures Natron, i. e. 20.13 pCt. Natron.

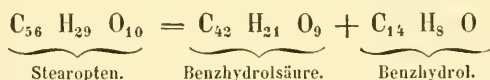
Zieht man das Natron als zweifachschwefeligen Natron ab, so bleibt für die organische Substanz, das Benzhydrol, folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
14 Äquiv.	Kohlenstoff	= 84 —	84.00 —	83.92
8 „	Wasserstoff	= 8 —	8.00 —	8.39
1 „	Sauerstoff	= 8 —	8.00 —	7.69
		100 —	100.00 —	100.00

Die Verbindung selbst ist aus einem Äquivalente des Benzhydrol, zwei Äquivalenten schwefeliger Säure und einem Äquivalente Natron ohne Wassergehalt zusammengesetzt.

Die Formel $C_{28} H_{15} O_5$, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Prof. Hlasiwetz für das Stearopten aus Cassiaöl aufstellte, stimmt mit den Analysen des Stearopten nicht besser als die folgende Formel, welche mit den Zersetzungsproducten im besten Einklange steht.

			Berechnet.		Gefunden.
56 Äquiv.	Kohlenstoff	=	336	—	75·51 — 75·35 — 75·24
29 „	Wasserstoff	=	29	—	6·52 — 6·86 — 6·83
10 „	Sauerstoff	=	80	—	17·97 — 17·79 — 17·93
			445	—	100·00 — 100·00 — 100·00



Das Product, welches aus dem Stearopten durch Einwirkung von Kalihydratlösung in der Siedhitze entsteht, hat eine der Formel $C_{42} H_{22} O_{11}$ entsprechende Zusammensetzung. Seine Bildung beruht auf der Aufnahme von Wasser und Sauerstoff: $C_{42} H_{21} O_9 + HO + O = C_{42} H_{22} O_{11}$.

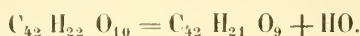
Die Entstehung einer Säure, die isomer, vielleicht identisch mit Nitrobenzoësäure ist, bei Behandlung des Stearopten mit Salpetersäure, erklärt sich aus der Zusammensetzung der Benzhydrolsäure, die sich nur durch einen etwas grösseren Wasserstoffgehalt von der Benzoësäure unterscheidet, während das Benzhydrol um ein Äquivalent Wasserstoff mehr enthält als der Äther der Benzoësäure.

Die Benzhydrolsäure ist eine sehr schwache Säure, darum erhält man sie leicht wasserfrei und nur schwierig als Hydrat. Das Äquivalent Hydratwasser, das sie enthält, geht leicht in der Wärme hinweg, aber auch im luftleeren Raume über Schwefelsäure entlässt die Säure dasselbe. Um das Hydrat darzustellen wurde Benzhydrolsäure in Kalkwasser gelöst, die Lösung filtrirt, durch Salzsäure die Säure in weissen krystallinischen Flocken gefällt, auf einem Filter mit Wasser gewaschen und dann lufttrocken zur Analyse verwendet, welche folgende Zahlen gab.

0·1800 Säure gaben 0·4705 Kohlensäure und 0·1020 Wasser.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
42 Äquiv.	Kohlenstoff	= 252 —	71·19 —	71·28
22 „	Wasserstoff	= 22 —	6·21 —	6·23
10 „	Sauerstoff	= 80 —	22·60 —	22·49
		354 —	100·00 —	100·00



Da die Masse des Materiales, das zu unserer Verfügung stand, eine beschränkte war, lag es ausser dem Bereiche der Möglichkeit, einige Reactionen näher zu studiren, die wohl das Studium werth gewesen wären.

Das Stearopten wird durch Ammoniak in eine stickstoffhaltige Substanz verwandelt. Mit doppeltchwefeligsauerm Ammoniak erhitzt, tritt eine heftige Reaction ein. Die Flüssigkeit vom Feuer genommen fährt fort zu kochen, so dass sie leicht aus den Gefässen geschleudert wird. Nach dem Erkalten hat man eine gelbliche, klare Flüssigkeit, in welcher ein stickstoff- und schwefelhaltiger Körper enthalten ist; der Stickstoff ist in demselben nicht in der Form von Ammoniak, der Schwefel nicht als schwefelige Säure enthalten.

Die Benzhydropsäure löst sich in erwärmter englischer Schwefelsäure mit anfangs rothbrauner, bald beim Erhitzen grün werdender Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser fallen dunkelgrünblaue Flocken nieder. Alle diese Metamorphosen konnten aus Mangel an Material nicht näher studirt werden.

In kurzer Zeit werden wir die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung des schwefeligsauern Ammoniaks auf Äsculetin vorlegen, die, wie wir glauben, von Interesse sein werden. An die Versuche über das Äsculetin schliessen sich die über Kaffeegerbsäure an.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1854

Band/Volume: [12](#)

Autor(en)/Author(s): Rochleder Friedrich, Schwarz R.

Artikel/Article: [Über die Einwirkung doppelschwefeligsaurer Alkalien auf organische Substanzen. 190-198](#)