Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium in Erlangen.

Von

E. von Gorup-Besanez.

(Vorgetragen am 13. November 1876.)

I) Ueber Melissylalcohol von L. v. Pieverling.

Diesen Alcohol, dessen Derivate noch ziemlich unvollständig bekannt waren, stellte Hr. v. Pieverling aus Carnaubawachs mittelst den von Story-Maskelyne [1]) angegebenen Methoden dar, welche er jedoch dahin modificirte, dass er das rohe Wachs, welches Story-Maskelyne direct verseift, zunächst so lange mit starkem Weingeist bei + 20 bis + 25° extrahirte, als dieser sich noch färbte. Die Ausbeute betrug circa 11 pCt. des Wachses. Die Notiz von Story-Maskelyne [2]), dass der Melissylalcohol (Melissin) aus Carnaubawachs durch einfache Extraction mit kochendem Alcokol gewonnen werden könnte, fand v. Pieverling nicht bestätigt. Nach den auf Verseifuug des Carnaubawachses beruhenden Methoden dargestellt, erhielt v. Pieverling den

Melissylalcohol $C_{30}H_{62}O$ aus Aether umkrystallisirt in leichten seideglänzenden Nadeln von blendendweisser Farbe, bei + 85° zu einem farblosen Oele schmelzend, unter Luftzutritt stärker erhitzt ohne Rückstand verbrennend. Der geschmolzene Alcohol erstarrt bei + 84°. Die Elementaranalyse lieferte der Formel des Melissylalcohols entsprechende Zahlen. Von Derivaten hat Hr. v. Pieverling nachstehende dargestellt:

Melissyljodür $C_{30}H_{61}J$ erhielt er, indem er Melissylalcohol im Oelbade auf + 120° erhitzte, und dann Phosphor, sodann Jod allmälig und in kleinen Portionen eintrug, wobei er Sorge

---

1) Chem. Soc. Journ. VII. 87.

2) Zeitschr. f. Chem. 1869. 300.

trug, dass die Temperatur 150° nicht überstieg. Nach beendigter Reaction wurde ein geringer Ueberschuss von Jod mit wenig Phosphor entfernt, durch Auskochen mit Wasser Jodphosphor zerstört. Hierauf wurde mit Alcohol kochend ausgezogen, filtrirt, der Alcohol abdestillirt und der Rückstand aus Ligroin (30 bis 40° Siedepunct) krystallisirt. Kleine weisse glänzende Blättchen in den Löslichkeitsverhältnissen dem Melissylalcohol gleichend. Schmelzp. 96,5°. An der Luft erhitzt, unter Entwicklung von Joddämpfen verbrennend. Die Elementaranalyse lieferte der Formel $C_{30}H_{61}J$ entsprechende Zahlen:

	berechnet	
C . . .	66,694	65,168
H . . .	11,132	11,324
J . . .	23,174	22,765

während Story-Maskelyne Zahlen erhielt, die zur Formel $C_{31}H_{63}J$ führten.

Melissylchlorür. $C_{30}H_{61}Cl$ stellte v. Pieverling dar, indem er Melissylalcohol und Phosphorpentachlorid mehrere Stunden lang im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohre erhitzte. Beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Chlorwasserstoff. Zur Reinigung wurde es mit Wasser ausgekocht, in Aether kochend gelöst, und aus kochendem Aether wiederholt und so lange abgeschieden, bis der Schmelzpunkt bei 64,5° constant blieb. Wachsartige Masse von gelblicher Farbe, aus keinem Lösungsmittel krystallisirend, sondern beim Erkalten der heissen Lösungen sich als Gallerte abscheidend. Aus Ligroin erfolgt die Ausscheidung in weissen Flocken, die aber keine Spur von Krystallisation zeigen. Zersetzt sich über seinen Schmelzpunkt weiter erhitzt bald, und verbrennt mit Fettflamme. Lieferte bei der Analyse der Formel sich anpassende Werthe: Im Mittel aus zwei Analysen: C 78,981, H 13,578, Cl 7,877 während die Berechnung C 78,860, H 13,363, Cl 7,777 verlangt. Wurde Melissylalcohol mit mehr als der äquavalenten Menge Phosphorchlorid behandelt, so wurde ein weisser harzartiger Körper erhalten, jenem ähnlich, welchen Brodie [1]) unter dem Namen Chlormelal beschreibt.

Melissylmercaptan $C_{30}H_{61}HS$. Nach der von Fridau [2])

1) Ann. Ch. u. Pharm. LXXI. 147.
2) Daselbst LXXXIII. 16.

bei der Darstellung des Cetylsulfürs befolgten Methode vermochte v. Pieverling das homologe Melissylsulfür nicht zu erhalten. Wurde Mellissylchlorür mit concentrirter alcoholischer Lösung von einfach Schwefelkalium am Rückflusskühler gekocht und das Product durch Waschen mit heissem Wasser und öfteres Abscheiden aus Benzol gereinigt, so wurde das Hydrosulfür erhalten. Amorphes gelbliches Pulver, leicht löslich in kochendem Benzol und Chloroform, schwer oder unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Schmilzt bei 94,5°, erstarrt bei 93°. Bei Luftzutritt erhitzt verbrennend.

Die Formel $C_{30}H_{61}HS$ verlangt:		gefunden im Mittel aus 3 An:
Kohlenstoff	79,296	78,668
Wasserstoff	13,656	13,699
Schwefel	7,048	7,055

Melissylamin. $C_{30}H_{61}NH_2$ rein zu gewinnen, gelang v. Pieverling nach der von Fridau bei der Darstellung des Tricetylamins befolgten Methode nicht. Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgase auf geschmolzenes Melissyljodür erhielt er einen Körper, der nach zwei Stickstoffbestimmungen zu schliessen (1.73 pCt. u. 1,861 pCt. N.) ein Gemenge der drei Basen: Amid-, Imid- und Nitrilbase war. Für die basische Natur sprach sein Verhalten zu Salzsäure und Platinchlorid.

Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$. Von dieser Säure ist ausser den Angaben von Brodie[1]) wenig bekannt. v. Pieverling erhielt sie, indem er Melissylalcohol mit der dreifachen Menge Kalikalk gut gemischt so lange auf 220° erhitzte, als sich noch Wasserstoff entwickelte. Der Inhalt der Röhre wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die abgeschiedene Säure mit Wasser gewaschen, in Alcohol gelöst und die Lösung mit Bleiacetat gefällt. Aus dem gereinigten Bleisalze wurde die Säure durch Digestion mit salzsäurehaltigem Alcohol abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alcohol gereinigt. Prächtig seideglänzende Schuppen, unter dem Mikroscope feine radial gestellte Nadeln, bei 88,5 schmelzend, von den Löslichkeitsverhältnissen der Fettsäuren, in Aether aber nicht besonders leicht löslich. Lieferte bei der Elementaranalyse der Formel sich gut anpassende Werthe:

---

1) Philos. Transact. 1849. 94. Philos. Mag. XXXV. 247. Ann. Ch. Ph. LXXI. 149.

C 79,615, H 13,48; berechn.: C 79,646, H 13,274. Von Salzen wurden dargestellt:

Melissinsaures Blei $(C_{30}H_{59}O_2)_2Pb$ stark abfärbendes, amorphes gelblichweisses Pulver in Alcohol und Aether unlöslich, löslich in kochendem Chloroform und Toluol. Aus letzterem krystallisirt das Salz beim Verdunsten im Vacuum in glänzenden derben Nadeln. — Melissinsaures Silber $C_{30}H_{59}Ag\ O_2$ fiel aus der heissen alcoholischen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz einer alcoholischen Lösung von Silbernitrat. Weisse amorphe Masse, am Lichte sich rasch bräunend. Schmilzt zwischen 94 und 95° und wird dabei ganz schwarz. Löslich in heissem Chloroform und Toluol. Zwei Silberbestimmungen ergaben im Mittel 19,3 pCt. Silber. Die Berechnung verlangt 19,32 pCt. — Melissinsaures Kupfer $(C_{30}H_{59}O_2)_2Cu$ wurde durch Fällung der Lösung des Kaliumsalzes mit alcoholischer Lösung von neutralem Kupferchlorid erhalten. Hellgrünes abfärbendes Pulver. Unlöslich in Alcohol und Aether, löslich in Toluol und Chloroform. — Melissinsaures Kalium $C_{30}H_{59}KO_2$ durch Neutralisation der Lösung der Säure mit Kaliumcarbonat dargestellt, scheidet sich aus alcoholischer Lösung in weissen glänzenden Nadeln ab, aus Aether in glänzenden Schüppchen. Ist in etwa 20 Th. Wasser zu einer trüben schleimigen Flüssigkeit löslich.

Melissinsaures Aethyl $C_{30}H_{59}(C_2H_5)O_2$ wurde durch Behandlung von Jodaethyl mit melissinsaurem Silber dargestellt. Weisse leichte wachsartige Masse ohne erkennbare krystallinische Form. Schmilzt bei 73° und erstarrt bei 72°. Geruch- und geschmacklos. Liefert mit concentrirter Kalilauge destillirt, melissinsaures Kalium und Alcohol. Die Analyse ergab die der Formel entsprechenden Werthe:

	berechnet	gefunden (Mittel aus 2 An.)
Kohlenstoff	80,000	79,978
Wasserstoff	13,334	13,687

Melissinsaures Amyl $C_{30}H_{59}(C_5H_{11})O_2$. Durch Sättigung einer Lösung von Melissinsäure in reinem Amylalcohol (Siedep. 132°) mit Chlorwasserstoffgas dargestellt, aus Aether umkrystallisirt, weisse glänzende Nadeln, bei 69° schmelzend, bei 67° wieder erstarrend. Löslich in Alcohol, Aether, Chloroform und Benzol. Bei der Destillation mit Kalilauge liefert es Amylalcohol und melissinsaures Kalium. Die Analyse ergab:

	berechnet	gefunden (Mitt. aus 2 An.)
Kohlenstoff	80,460	80,181
Wasserstoff	13,400	13,606

Melissylcyanür konnte nicht rein, eine Melissinsulfonsäure gar nicht erhalten werden.

Durch Einengen der ätherischen Mutterlaugen, aus welchen bei Darstellung des Melissylalcohols sich dieser abgeschieden hatte, wurde eine kleine Menge eines nahe bei 80° schmelzenden Alcohols gewonnen: sehr leichte weisse verfilzte Nadeln, leicht löslich in Alcohol und Aether. Die bei der Analyse des Körpers erhaltenen Zahlen entsprachen der Formel $C_{27}H_{56}O$, welche dem Cerylalcohol zukommt.

2) Ein Beitrag zur Kenntniss organischer Selenverbindungen, von Demselben.

Diäthylmonoseleniet $Se(C_2H_5)_2$. Alle bisher angegebenen Methoden zur Darstellung dieser Verbindung fand Hr. v. Pieverling ungenügend. Sie gaben ihm stets ein mehr oder weniger mit dem Diäthyldiseleniet $Se_2(C_2H_5)_2$ verunreinigtes Product. Rein erhielt er es, indem er zuerst nach Rathke's Angabe fünffach Selenphosphor mit äquivalenten Mengen von äthylschwefelsaurem Kalium, Kalihydrat und nicht zu viel Wasser der Destillation unterwarf, das weitere Verfahren aber dahin modificirte, dass er das gewonnene Product von Neuem mit der halben Menge äthylschwefelsaurem Kalium, Kalihydrat und Wasser unter Zusatz eines kleinen Stückchens gewöhnlichen Phosphors mehrere Stunden digerirte. Die Destillation ergab dann ein vollkommen farbloses Product, frei von dem scheusslichen Geruch des Diseleniets. Die Analysen entsprachen fast theoretisch genau der Formel. Die Verbindung ist ein klares, farbloses, leicht bewegliches Liquidum von lauchartigem Geruch, bei 108° siedend.

Triäthylselenjodid: $Se(C_2H_5)_3J$. Diäthylmonoseleniet und Jodäthyl in molecularen Mengen gemischt, wirkten zunächst nicht aufeinander ein. Nach 24 Stunden befanden sich zwar in der Mischung einige farblose Nadeln, aber erst nach 10 Tagen war dieselbe vollständig zu einem Krystallgewirre erstarrt. Zwischen Filtrirpapier stark gepresst und im Vacuum getrocknet, stellte die Verbindung weisse Krystallmassen vom Ansehen des Bittersalzes dar von schwachem Lauchgeruch, luftbeständig, in

Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alcohol, wenig in Aether. Die Analysen ergaben der Formel entsprechende Zahlen. Die auffallendste Eigenschaft des Triäthylselenjodids ist die, sich bei einer Temperatur von 80 bis 126° vollständig zu dissociiren ohne vorher zu schmelzen. Im Destillate wurde ein farbloses molecuiares Gemisch von Diäthylmonoseleniet und Jodäthyl erhalten, das nach wenig Stunden sich wiederum zu der festen Verbindung, aus der es entstand, vereinigt hatte.

Triäthylselenhydroxyd $Se(C_2H_5)_3OH$, wurde durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf in wenig Wasser gelöstes Triäthylselenjodid erhalten. Hr. v. Pieverling constatirte die stark alkalische Beschaffenheit des weingelben Liquidums, konnte aber dasselbe im Vacuum nicht zur Trockene bringen. An der Luft absorbirte die syrupdick gewordene Lösung begierig Wasser und Kohlensäure.

Von den Salzen der Base wurden das salzsaure, oxalsaure und weinsaure Salz dargestellt. An der Luft ist nur das weinsaure Salz beständig und zur Analyse geeignet. Es krystallisirt in kleinen blassrosarothen Nadeln, besitzt wie die anderen Salze einen lauchartigen Geruch und scharf bitteren Geschmack. Die Analyse ergab 2 Mol. Krystallwasser und einen der Formel des sauren Salzes: $(C_4H_5O_6)\ Se(C_2H_5)_3 + H_2O$ entsprechenden Säuregehalt.

Triäthylselenchlorid-Platinchlorid. Platinchlorid im Ueberschusse einer Lösung des salzsauren Salzes zugesetzt, veranlasste sofort die Bildung eines hellgelben krystallischen Niederschlags. Aus der Lösung desselben in viel heissem Wasser schieden sich beim Erkalten prachtvolle reflectirende rothe Krystalle aus, spitze Rhomboëder mit gerader Endfläche in vollkommenster Ausbildung. Die Analyse ergab 26,13 Platin: die Formel: $Se(C_2H_5)_3Cl_2$, $PtCl_4$ verlangt 26,58 Pt.

Die Versuche Rathke's [1]), ein Teträthylseleniet $Se\ (C_2H_5)_4$ darzustellen, hat Hr. v. Pieverling mit seinem sehr reinen Material wiederholt. In der Kälte, wirken indess Zinkäthyl und Triäthylselenjodid in keiner Weise aufeinander ein. Beim Erhitzen der Mischung aber zum Sieden erfolgt Dissociation des Triäthylselenjodides. Die stark basischen Eigen-

1) Ann. Chem; u. Ph. CLII. 210.

schaften des Triäthylselenhydroxydes lassen nicht bezweifeln, dass seine Constitution in der Formel

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} Se \begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Ausdruck findet.

3) Ueber die fetten Säuren der Butter von E. Wein.

In seiner mustergültigen Arbeit über das Butterfett zog W. Heintz[1]) nur die festen oder eigentlichen fetten Säuren in den Kreis seiner Untersuchungen, während die bereits im Jahre 1844 erschienene Arbeit von U. Lerch[2]) vorzugsweise die flüchtigen Säuren der Butter berücksichtigt. Zu jener Zeit aber wusste man von Isomerien dieser Säuren nichts, und auch später wurde durch Grünzweig[3]) in seiner Arbeit über Buttersäuren verschiedenen Ursprungs nur festgestellt, dass die Buttersäure des Butterfettes die normale sei. Herr Wein unterzog sich der Aufgabe, das Fett der Kuhbutter einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen mit Berücksichtigung der flüchtigen fetten Säuren, ihrer Trennung und ihrer Constitution. Bei der Trennung der festen Fettsäuren und der Oelsäure befolgte er die von Heintz angegebene Methode der partiellen Fällung mit essigsaurer Magnesia mit bestem Erfolge und kam zu den gleichen Resultaten wie der genannte Chemiker. Er fand nämlich, dass in der Butter von eigentlichen Fettsäuren Palmitinsäure vorwiegend, dann Oelsäure, Stearinsäure, Myristinsäure und Arachinsäure enthalten seien, letztere beiden Säuren aber in geringen Mengen. Die Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ stellte er aus der ersten Säureportion dar. Das Säuregemenge schmolz bei + 55,5°, nach dem Umkrystallisiren bei + 55°. Es wurde wiederholt mit Magnesiumacetat fractionirt gefällt. Die dann durch Zersetzung mit Salzäure erhaltene Säure schmolz nun bei 61,5°. Durch öfteres Umkrystallisiren der so erhaltenen Säure erhielt er die Schmelzpuncte 64°, 66°, 68°, 69°, 70°, 72° und zuletzt 74,5°. Durch abermaliges Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunct nicht mehr erhöht. Der für Arachinsäure angegebene Schmelzpunct liegt bei 75°. Die Säure krystallisirte in seideglänzenden Schuppen, welche beim Liegen an der Luft in

1) Poggend. Ann. XC. 137.
2) Ann. d. Chem. u. Ph. XLIX. 212.
3) Ann. d. Chem. u. Ph. CLXII. 193.

ein weisses undurchsichtiges Pulver zerfielen. Die Analyse ergab im Mittel aus zwei Analysen:

		berechnet
Kohlenstoff	76,60	76,92
Wasserstoff	12,93	12,82

Schmelzpunct und Analyse ergaben daher, dass die in Alcohol schwerer wie Stearinsäure lösliche Säure mit höherem Schmelzpuncte die von Heintz als Butinsäure bezeichnete Arachinsäure war.

Die Myristinsäure stellte Hr. Wein aus den letzten bei etwa 46° schmelzenden Säureportionen dar, indem er diese Säuren umkrystallisirte. Erst nach achtmaligem Umkrystallisiren gelang es ihm, die Myristinsäure rein zu erhalten. Er erhielt folgende Schmelzpuncte: 49,5°, 49,7°, 50°, 50,2°, 50,7°, 53,5° und schliesslich 53,7°. Heintz gibt in seiner Tabelle den Schmelzpunct für Myristinsäure mit 53,8° an. Die Säure krystallisirte in seidegläuzenden Schüppchen und war von allen Fettsäuren des Butterfettes, die in Alcohol am Leichtesten lösliche. Die Analyse ergab die der Formel $C_{14}H_{28}O_2$ entsprechenden Werthe:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	73,34	73,68
Wasserstoff	12,44	12,28

Zur Trennung der flüchtigen Fettsäuren benützte Hr. Wein die von Lerch ersonnene Methode, welche im Wesentlichen darin besteht, dass die Säuren in die Baryumsalze verwandelt, und diese durch partielle Lösung getrennt werden. Die so erhaltenen Baryumsalzportionen trennt man dann weiter durch fractionirte Krystallisation. Hr. Wein fand diese Methode nur theilweise befriedigend.

Die bei Zersetzung der Butterseife mit Schwefelsäure erhaltene wässrige Schicht, welche die flüchtigen Fettsäuren enthalten musste, der Destillation unterworfen, gab ein milchig trübes Destillat, auf dem Krystallschüppchen schwammen. Mit Barytwasser neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht, lieferte es einen Salzrückstand, der mit dem 6fachen Gewichte Wasser ausgekocht wurde. Die Lösung, welche die leichter löslichen Baryumsalze enthalten musste, wurde filtrirt und der Rückstand bis zur vollständigen Lösung mit kochendem vielem Wasser behandelt. Diese Lösung, welche die schwerer löslichen Baryumsalze enthalten musste, wurde sodann heiss filtrirt und zuerst

untersucht, während die Lösung der leicht löslichen Baryumsalze durch Concentriren derselben zur Krystallisation gebracht wurde.

Trennung der schwerlöslichen Baryumsalze. Nach Lerch's Vorgang versuchte Hr. Wein diese Salze durch fractionirte Krystallisation zu trennen, konnte aber auf diesem Wege zu keinem befriedigenden Resultate gelangen, da er immer wieder Gemenge erhielt. Er gab daher den Versuch auf und führte die Trennung nach der von Ferd. Grimm [1]), bei seiner aus dem hiesigen Universitätslaboratorium ebenfalls hervorgegangenen Untersuchung der fetten Säuren des ungarischen Weinfuselöls benutzten Methode der fractionirten Destillation aus. Er vereinigte die einzelnen Krystallisationen wieder, zersetzte die Baryumsalze mit concentrirter Phosphorsäure in der Wärme, hob die aufschwimmende Oelschicht ab und unterwarf sie der Destillation im Kohlensäurestrome. Das vor 220° Uebergehende berücksichtigte er nicht, da es jedenfalls die Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte nicht enthielt, die von 220 bis 260°, und die von 260 bis 280° übergehenden Parthien wurden dagegen getrennt aufgefangen.

Durch fractionirte Destillation des zwischen 260 bis 280° Destillirenden erhielt Hr. Wein eine Säure von dem Siedepuncte 235 bis 238°. Die Säure wurde in das Baryumsalz verwandelt und dieses analysirt. Die Analyse ergab, dass es Baryumcaprylat war. Dasselbe verlangt 32,38 pCt. Baryum. Gefunden wurden:

	I.	II.
Ba.	32,31 . . .	32,29.

Ueber die Caprylsäuren ist sehr wenig bekannt. Eine als Octylsäure bezeichnete ist mit der gewöhnlichen Caprylsäure wahrscheinlich identisch. Genauer studirt ist übrigens nur die als Caprylsäure bezeichnete. Die Säure ist wahrscheinlich die normale. Hr. Wein bestimmte von dem Baryumsalze, welches kein Krystallwasser enthielt, die Löslichkeit. Im Mittel von zwei gut stimmenden Versuchen lösten

100 Th. Wasser . . 0,7615 Th. Salz bei + 18° C.

Nach v. Fehling lösen 100 Th. Wasser von + 10° 0,79 Th.

1) Ann. d. Ch. u. Ph. CLVII. 264.

Salz. Nach van Renesse lösen 100 Th. Wasser von + 20° 0,62 Salz. Die Säure war demnach gewöhnliche, d. h. wahrscheinlich normale Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$.

Das bei 260 bis 280° übergegangene Destillat abermals destillirt, ergab rasches Steigen des Thermometers auf 267°, bei welcher Temperatur, dem Siedepuncte der Caprinsäure das Meiste überging.

Das Destillat erstarrte in der Vorlage zum Krystallbrei. Die Säure wurde in das Baryumsalz verwandelt und ergab bei zwei Baryumbestimmungen dem Baryumcaprinat entsprechende Zahlen:

Berechnet Ba 28,6 ptC.
gefunden „ 28,58 „

Von Caprinsäuren kennt man mit Sicherheit nur eine. Die als Isocaprinsäure bezeichnete, welche Borodin [1]) durch Oxydation des Isocaprinalcohols und des Isocaprinaldehydes erhielt, und welche auch bei der Oxydation des Condensationsproductes des Valerals entstehen soll, kann als völlig legitimirt kaum angesehen werden. Sie siedet nach Borodin's Angabe bei 241,5° und ihr Baryumsalz ist wachsartig und krystallisirt schwer. Der Siedepunct der von Hrn. Wein erhaltenen Caprinsäure bei 267°, sowie der Umstand, dass er das Baryumsalz in schönen fettglänzenden Nadeln erhielt, beweisen, dass die Caprinsäure des Butterfettes die gewöhnliche ist.

Trennung der leichtlöslichen Baryumsalze. Diese, welche buttersaures und capronsaures Baryum enthielten, konnte Hr. Wein nach der Methode von Lerch durch fractionirte Krystallisation trennen, freilich erst nach wochenlangem Umkrystallisiren. Das zuerst Auskrystallisirende entfernte er, da es jedenfalls noch caprylsaures Baryum beigemengt enthielt. Aus den folgenden Krystallisationen krystallisirte zuerst capronsaures Baryum, hierauf buttersaures Baryum heraus. Capronsaures Baryum erhielt er in weissen, aus radial gestellten Nadeln bestehenden kugeligen Drusen. Die Baryumbestimmung ergab:

---

1) Borodin: Zeitschr. f. Chem. 1870. 416. Deutsche chem. Gesellsch. V. 435.

37,29 % Baryum
berechnet 37,33 % Baryum

Formel $(C_5H_{11}O_2)_2Ba$.

Krystallwasser enthielt das Baryumsalz nicht. Im Mittel aus zwei gut stimmenden Versuchen lösten 100 Th. Wasser von + 24° C. 10,215 Salz. Lieben und Rossi geben an, dass 100 Th. Wasser von + 18,5° C. 8,5 Th. Salz der normalen Säure lösen, während Chevreul für sein aus der Butter gewonnenes Baryumsalz der Capronsäure fand, dass 100 Th. Wasser von + 20° 8 Th. Salz lösen. Hr. Wein fand ferner, dass die durch Schwefelsäure aus dem Baryumsalze frei gemachte Säure bei 200° bis 204° destillirte. Diese Befunde machen es zweifellos, dass die von Hrn. Wein gefundene Capronsäure die normale war. Entscheidend ist vorzugsweise die Krystallform und das Löslichkeitsverhältniss des Baryumsalzes. Von dem gewöhnlichen capronsauren Baryum (isobutylessigsaurem) lösen nach Lieben und Rossi 100 Th. Wasser von + 18,5° C. 34,65 Salz. Die übrigen Capronsäuren: Dimethyläthylessigsäure, Isocapronsäure und Diäthylessigsäure kommen nicht in Frage.

Das buttersaure Baryum, welches aus der Mutterlauge von dem capronsaurem Baryum krystallisirte, erhielt Hr. Wein in fettglänzenden Säulen ohne Krystallwasser. Da schon vor ihm Hr. Grünzweig [1]) nachgewiesen hatte, dass die Buttersäure des Butterfettes die normale ist, so konnte Hr. Wein die Richtigkeit aller Angaben Grünzweig's lediglich constatiren. 100 Th. Wasser lösten bei + 18° 0,416 Silbersalz; die durch Zersetzung des Baryumsalzes erhaltene freie Säure destillirte bei 157 bis 158°, und der gleichfalls dargestellte Aethyläther bei + 118 bis 120°.

So wenig wie seinen Vorgängern gelang es Hrn. Wein im Butterfett Propionsäure, Valeriansäure, Oenanthylsäure und Pelargonsäure nachzuweisen. Dagegen wies er qualitativ geringe Mengen von Essigsäure und Ameisensäure nach, wohl Producte der als Ranzigwerden bezeichneten Oxydation. Soweit endlich über die Constitution der flüchtigen fetten Säuren thatsächliches Material vorliegt, waren die gefundenen die normalen. Bezüglich der eigentlichen Fettsäuren stimmen die von Hrn. Wein er-

1) Ann. Chem. Ph. CLXII. 193.

haltenen Resultate mit denen von W. Heintz vollkommen überein.

4) Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der Milchanalyse von G. Christenn.

In den letzten Jahren sind mehrere Methoden zur Analyse der Kuh- und Frauenmilch, oder zur Bestimmung einzelner Bestandtheile derselben beschrieben, welche ihre Berechtigung auf die Voraussetzung gründen, dass die Haidlen'sche Methode der Analyse der Milch unrichtige Resultate liefere, eine Voraussetzung, deren nähere Begründung man aber in den bezüglichen Arbeiten vergeblich sucht. Bei dem Interesse, welches die Frage nach der besten Methode der Milchanalyse an und für sich, namentlich aber in erhöhtem Masse seit dem Aufschwunge der Agriculturchemie und Thierernährungslehre beansprucht, erschien es zeitgemäss, die Frage auf experimentell-kritischem Wege zu erörtern. Dieser Aufgabe unterzog sich auf meinen Vorschlag Hr. Christenn. Die Methoden, welche er einer vergleichenden analytischen Prüfung unterwarf, waren diejenige von Haidlen [1]), von Hoppe-Seyler [2]), Tolmatscheff [3]) und von Brunner [4]); ausserdem prüfte er auch die Methode der Fettbestimmung der Frauenmilch von Schukoffsky [5]), endlich die Angabe Brunner's, der zu Folge die Frauenmilch 2,3 bis 4,5 mal mehr Stickstoff enthalten solle, als ihrem Gehalt an Eiweisskörpern, diese auf Caseïn berechnet, entsprechen würde. Die Milch, die Hr. Christenn zu seinen Versuchen benützte, war theils Kuhmilch, theils Frauenmilch. Letztere erhielt er aus der hiesigen Entbindungsanstalt. Entweder alle, oder die wichtigeren Milchbestandtheile einer und derselben Milch wurden nach den oben aufgezählten Methoden bestimmt und die Resultate unter einander verglichen. Von der Brunner'schen Methode abgesehen, welche sich als völlig unbrauchbar erwies, lieferten alle übrigen gut übereinstimmende Werthe, und waren die Differenzen, welche sich namentlich für die Eiweiskörper einigermassen geltend

---

1) Ann. d. Ch. u. Ph. XLIV. 273.
2) Handb. d. phys. path. chem. Analyse 4. Aufl. 434.
3) Hoppe-Seyler: med. chem. Untersuch. 273.
4) Pflüger's Arch. f. Physiol. VII. 442.
5) Berl. chem. Berichte. V. 76.

machten, gleichwohl nicht sehr erheblich, sie betrugen kaum $^1/_2$%. So wurden beispielsweise erhalten an Eiweisskörpern bei Frauenmilch nach Haidlen 2,36%, nach Hoppe-Seyler 2,67%. Eine Analyse einer anderen Frauenmilch nach Haidlen und Tolmatscheff ausgeführt, gab 2,34% (Haidlen) und 1,89% Eiweisskörper. Ganz ähnliche Resultate wurden bei der vergleichenden Analyse der Kuhmilch erhalten. Die Werthe für Butter und Milchzucker nach den verschiedenen Methoden, die freilich nur sehr wenig von einander abweichen, bestimmt, zeigten dagegen die befriedigendste Uebereinstimmung, so dass die Untersuchung von Christenn in ihren Hauptresultaten als eine Ehrenrettung der vielverläumdeten Haidlen'schen Methode angesehen werden kann. Die Hoppe-Seyler'sche Methode ist allerdings die vollständigste, insoferne sie Caseïn und Albumin gesondert bestimmt. Bei der Fettbestimmung nach Hoppe-Seyler glaubt Christenn auf zwei Momente aufmerksam machen zu sollen; nämlich eine kleinere Menge Milch in Arbeit zu nehmen, wie die angegebene, ferner statt ein gleiches Volumen Kalilauge, nur einige Tropfen derselben zuzusetzen. Durch ersteres erspart man Aether und Zeit, durch letzteres wird die Einwirkung der Kalilauge auf Fett und Milchzucker, wie auch schon Schukoffsky hervorhebt, wenn auch nicht aufgehoben, so doch bedeutend verzögert. Für die Analyse der Frauenmilch ist die Hoppe-Seyler'sche Methode insoferne wenig geeignet, als ihre Ausführung grössere Milchquantitäten voraussetzt, wie in der Regel zu Gebote stehen. Die Methode von Tolmatscheff ist nur eine Modification der Hoppe-Seyler'schen, wobei auf die Trennung von Caseïn und Albumin verzichtet wird. Frener macht Christenn geltend, dass bei Anwendung dieser Methode die Fällung der Eiweisskörper zwar eine vollständige ist, aber beim Auswaschen mit verdünntem Alcohol etwas Albumin wieder in Lösung gehe. Der Vorschlag Tolmatscheff's [1]), die Lösung zu kochen, hebt den Verlust nicht völlig auf. Der Hauptvorzug der Haidlen'schen Methode ist der, dass sie geringe Mengen Milch beansprucht, und bei allen Milchgattungen anwendbar ist. Bei dieser Methode lassen sich drei Puncte aufstellen, welche die Bestimmungen ungenau machen können. Der Gyps, indem er rasch

---

1) Pflüger's Arch. f. Physiol. XIII. 194.

Feuchtigkeit anzieht, verlangt langes Trocknen und oftmaliges Wägen bis zum constanten Gewicht; da er endlich in verdünntem Alcohol durchaus nicht unlöslich ist, so kann der Zuckergehalt auf Kosten der Eiweisskörper leicht ein wenig zu hoch ausfallen. Beiden Uebelständen wird abgeholfen, wenn man nach dem Vorschlage von Otto und Brunner reinen Quarzsand, oder wie Hr. Christenn es that, reines Glaspulver verwendet. Letzteres erleichtert einerseits das Trocknen sehr, ebenso aber auch das Extrahiren mit Aether und Alcohol. Es setzt sich ziemlich rasch ab, und gestattet, indem die scharfen Kanten seiner Theilchen beim Schütteln das eingetrocknete Caseïn desaggregiren, den Extractionsmitteln für Fett und Zucker leichten Zugang. Hr. Christenn hält es endlich für zweckmässig, beim Trocknen des Milchrückstandes (zur Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe) die Temperatur von 105° C. nicht zu überschreiten, da bei 110° die Färbung des Rückstandes immer schon eine beginnende Zersetzung zu erkennen gebe. Die Methode von Brunner giebt, soweit sie von den andern Methoden abweicht, also zunächst bezüglich der Bestimmung der Eiweisskörper, unbrauchbare Resultate. Hr. Christenn analysirte eine und dieselbe Frauenmilchprobe nach Brunner und nach Haidlen, und erhielt nach ersterer Methode für die Eiweisskörper 0,91% nach letzterer 1,77%. Bei der Bestimmung der Eisweisskörper nach Brunner (mittelst Natriumsulfates) bekam Hr. Christenn anfangs ein klares Filtrat, welches erträglich filtrirte, sich aber bald zu trüben anfing. Es musste sich also ein Theil der Eiweisskörper beim Auswaschen gelöst haben, was auch die Analyse bestätigte. Puls meint, dass bei dieser Methode es durchaus erforderlich sei, der Milch beim Sieden eine deutlich saure Reaction zu geben. Aber auch er erhielt trotzdem keine genauen Resultate, indem das ablaufende Filtrat zuletzt immer deutliche Eiweissreactionen gab. Die Gründe, warum Brunner bei seinen Analysen der Frauenmilch von jenen seiner Vorgänger so stark abweichende Resultate erhielt, können jedenfalls nur zum Theile, vielleicht bezüglich des auffallend geringen Fettgehaltes, den er fand (im Mittel 1,73%), darin gesucht werden, dass die früheren Analysen der Frauenmilch sich auf Milch, bald nach dem Gebären secernirt, bezogen, während er die meisten Milchproben von Frauen nahm, die schon vor mehreren Monaten geboren hatten; bezüglich der Eiweisskörper führen sie jedenfalls,

wie die Analysen von Christenn zeigen, auf die mangelhafte Bestimmung der Eiweisskörper zurück. Für die Frauenmilch erhielt übrigens Hr. Christenn ebensowohl als auch für Kuhmilch gute Resultate nach folgender von ihm ersonnener Methode, die aus der von ihm gemachten Beobachtung abgeleitet wurde, dass sich Fett, Milchzucker und die löslichen Salze von den Eiweisskörpern durch ein Gemisch von 1 Th. Aether und 2 Th. Alcohol sehr gut trennen lassen.

10 Grm. Frauenmich wurden in einem Becherglase mit 10 Cc. Aether und 20 Cc. Alcohol versetzt, mit einem Glasstabe gut umgerührt, wodurch die Eiweissstoffe schön weiss herausfielen. Er filtrirte durch ein gewogenes Filter, wusch mit dem nämlichen Gemisch von Aether und Alcohol so lange aus, bis das Filtrat, welches anfangs trüb war, anfing hell zu werden und bis die Eiweisskörper auf dem Filter pulverig wurden. Den Rückstand nebst Filter trocknete er bei 100° bis zum constanten Gewicht und erhielt so nach Abzug des Filtergewichts das Gewicht der Eiweisskörper plus dem der unlöslichen Salze. Die letzteren wurden durch Veraschen des Niederschlages gefunden. Das Filtrat verdunstete er vorsichtig, setzte das Verdunsten nach der Verjagung des Aethers und Alcohols bis zur Trockne fort, und erhitzte den Trockenrückstand bei 105° zum constanten Gewicht. Er erhielt so die Menge des Milchzuckers, der Fette und der löslichen Salze. Das Fett trennte er durch wiederholte Extraction mit Aether, so lange derselbe noch etwas aufnahm, und berechnete nach dem Trocknen des Rückstandes bis zum constanten Gewichte die Menge des Fettes aus dem Gewichtsverluste. Die löslichen Salze bestimmte er, indem er den Rückstand in heissem Wasser auflöste, in einer Platinschale zur Trockene verdampfte und so lange erhitzte, bis sich Alles in eine kohlige Masse verwandelt hatte. Diese zog er mit etwas heissem Wasser aus, verdampfte wieder, glühte abermals, und erhielt so durch Wägung des Glührückstandes die löslichen Salze. Die Gewichtsdifferenz war gleich der Menge des Milchzuckers. Sämmtliche Procentzahlen zusammen addirt ergaben die Menge der festen Stoffe und mithin auch jene des Wassers. Wir geben im Nachstehenden die erhaltenen Resultate gegenübergestellt den nach der Haidlen'schen Methode analysirten gleichen Milchproben:

In 100 Th.:

	Frauenmilch		Kuhmilch	
		nach Haidlen		nach Haidlen
Wasser	86,46	87,08	88,11	88,65
Feste Stoffe	13,53	12,92	11,89	11,35
Eiweissstoffe	1,85	1,79	3,49	3,27
Butter	3,83	4,04	2,60	2,45
Milchzucker	7,21	6,74	5,05	4,93
Salze	0,32	0,33	0,75	0,75
a) unlösliche	0,14	0,15	0,23	0,23
b) lösliche	0,18	0,18	0,52	0,52

Im Mittel aus 5 Analysen von 5 Portionen Frauenmilch, von welchen jede ein Gemisch von Milch verschiedener Wöchnerinnen war, erhielt Hr. Christenn nachstehende procentische Zahlen:

Wasser	87,24
Feste Stoffe	12,75
Eiweisskörper	1,90
Butter	4,32
Milchzucker	5,97
Salze	0,28

Bezüglich der optischen Milchprobe nach Alf. Vogel, welche durch die Arbeit von W. Fleischmann bereits theoretisch verurtheilt war, constatirte Hr. Christenn, dass durch dieselbe der Buttergehalt stets nicht unbedeutend höher (etwa um 1 pCt.) gefunden wird, wie auf analytischem Wege, und ebenso, dass es sich mit dem Lactobutyrometer von Salleron gerade umgekehrt verhält, indem bei Anwendung dieses Instrumentes der Buttergehalt der Butter zu niedrig gefunden wird, ein Resultat, welches mit von H. Schulze schon früher erhaltenen ebenfalls übereinstimmt.

Schliesslich unterwarf Hr. Christenn auch die seltsame Angabe Brunner's, dass die Frauenmilch 2,3- bis 4,5 mal mehr Stickstoff enthalte, als ihrem Gehalte an Eiweiskörpern, diese als Caseïn berechnet, entspreche, der experimentellen Prüfung. Zwar hatte schon Liebermann [1]) nachgewiesen, dass in den Milch-

1) Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. LXXII (2. Abth.) 1875.

dialysaten keine wägbare Menge Stickstoff enthalten sei, und fand er eine solche ebenso wenig in einer aus der Schweiz bezogenen Milchzuckermutterlauge; allein wohl fand er, dass wenn man die Eiweisskörper der Frauen- und der Kuhmilch nach der Brunner'schen Methode bestimmt, im Vergleich mit dem Stickstoffgehalte der Gesammtmilch sich ein Stickstoffdeficit ergiebt, welches aber bei Weitem nicht die Höhe erreicht, die Brunner findet. Heute aber, wo kein Zweifel mehr darüber bestehen kann, dass man die Eiweisskörper nach der Brunner'schen Methode viel zu niedrig erhält, kann auch das geringe von Liebermann gefundene Plus des Gesammtstickstoffs recht wohl hierin seine natürliche Erklärung finden. Herr Christenn hat durch eine Reihe von Versuchen, bei welchen die Eiweisskörper der Milch nach Haidlen bestimmt waren, nachgewiesen, dass in der Frauenmilch und in der Kuhmilch nur so viel Stickstoff enthalten sei, als den Eiweisskörpern entspricht. Bei seinen Versuchen wurde die Milch theils auf Marmor und theils auf Gyps eingetrocknet und der Stickstoff nach Will-Varrentrapp als Platinsalmiak bestimmt. Als Mittel mehrerer Versuche mit Frauenmilch angestellt erhielt er

Stickstoff .	0,327 pCt.	entsprechend	2,10 pCt. Eiweisskörper
Stickstoff der nach Br. bestimmten Eiweisskörper .	1,83 „	„	„

Bei einem Versuche mit Kuhmilch erhielt er aus dem Gesammtstickstoff berechnet 2,95% Eiweisskörper, während die directe Bestimmung nach Haidlen 3,28% ergab. Diese Differenzen sind so gering, dass sie den Satz rechtfertigen, dass in der Frauen- und Kuhmilch nicht mehr Stickstoff enthalten sei, als den richtig bestimmten Eiweisskörpern entspricht.

5) Ueber Heptylsäure aus Oenanthol und einige Derivate derselben, von Th. Mehlis.

Von den 17 theoretisch möglichen Säuren der Formel $C_7H_{14}O_2$ kennt man nur vier, nämlich die als Oenanthylsäure seit länger schon bekannte und durch Oxydation des Oenanthols gewonnene, zwei andere Heptylsäuren, von welchen die eine von Schorlemmer aus normalen Heptan gewonnen wurde, während die andere von Franchimont aus normalem Hexyljodid und Cyankalium synthetisch, dann aber auch durch Oxydation des primären Heptylalcohols des Heracleumöles dargestellt wurde; diese werden gemeinhin

als identisch mit der Oenanthylsäure in den Lehrbüchern aufgeführt, sind aber zum Theil unvollkommen studirt. Dasselbe gilt von einer vierten Heptylsäure: der Isooenanthylsäure, welche durch Oxydation des aus Aethylamyl erhaltenen Gemenges von isomeren Alcoholen dargestellt wurde. Vergleicht man die vorliegenden Angaben über die Eigenschaften der drei erstgenannten Säuren, so ergeben sich immerhin einige Abweichungen, ja die Oenanthylsäure selbst, d. h. die aus Oenanthol dargestellte Säure wird in den Lehrbüchern mit sehr abweichenden Eigenschaften aufgeführt. Dies gilt namentlich für den Siedepunct. Unter diesen Umständen erschien es als keine überflüssige Aufgabe, die Heptylsäuren einem näheren Studium zu unterwerfen. Hr. Mehlis unternahm es auf meine Veranlassung die Heptylsäure aus Oenanthol einer abermaligen Untersuchung zu unterwerfen.

Darstellung des Oenanthols. Hr. Mehlis fand die von Erlenmeyer und Sigel beschriebene Methode zur Darstellung des Oenanthols am Vortheilhaftesten. Nach dieser Methode erhielt er 9 bis 10 pCt. des angewendeten Ricinusöles an reinem Oenanthol.

Darstellung der Oenanthylsäure. Oenanthol wurde mit der doppelten Gewichtsmenge eines Gemisches von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure und 2 Vol. Wasser aus einer geräumigen Retorte der Destillation unterworfen. Als die Temperatur auf 95° gestiegen war, färbte sich die klare Oelschichte gelb, und es trat eine ziemlich heftige Reaction ein. Unter reichlicher Entwicklung rothbrauner Dämpfe destillirte in die Vorlage ein aus zwei Schichten bestehendes Liquidum. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, als sich die Oelschicht in der Vorlage noch zu vermehren schien. Die überdestillirten öligen Oxydationsproducte des Oenanthols wurden von der sauren wässrigen Schichte mittelst des Scheidetrichters getrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und mit viel Wasser nochmals destillirt. Die so erhaltene Säure über Chlorcalcium getrocknet, war nun eine ölige gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwachem Fettsäuregeruch, zugleich aber etwas aromatisch riechend. Bei der Destillation begann sie bereits bei 145° zu sieden, aber das Thermometer stieg langsam, ohne Halt zu machen, bis über 220°, wobei sich der Retortenrückstand allmählig dunkel färbte, und endlich gegen das Ende der Destillation in eine schwarzbraune brenzliche Masse verwandelte. Aus diesen Erscheinungen, namentlich aber aus dem Feh-

len eines constanten Siedepunctes ging unzweideutig hervor, dass Hr. Mehlis ein der Oenanthylsäure Tilley's ähnliches unreines Product in den Händen hatte, welches durch tiefergreifende Oxydation des Oenanthols entstandene Fettsäuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte enthalten mochte. In der That erhielt Hr. Mehlis bei der Elementaranalyse dieser Säure um 2 pCt. Kohlenstoff zu wenig. Da von einer fractionirten Destillation nichts zu erwarten war, so wurde die Säure mit Baryumhydroxyd geschüttelt, hierauf gekocht und in die siedende Lösung zur Fällung des überschüssigen Baryts Kohlensäure eingeleitet. Die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Salzlösung wurde hierauf der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die zuerst, alsbald nach dem Erkalten sich ausscheidenden Krystalle: kleine perlmutterglänzende Krystallblättchen, wurden von der Mutterlauge, welche die Baryumsalze der Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte enthalten musste, getrennt, trocken gepresst, nochmals umkrystallisirt, sodann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgehobene Oelschicht über Chlorcalcium getrocknet und hierauf destillirt.

Eigenschaften der Oenanthylsäure: die so dargestellte Säure war eine klare, völlig farblose ölige Flüssigkeit von nicht unangenehmen schwach aromatischen Geruch und brennend scharfem Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, verbrannte sie mit leuchtender Flamme; sie war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alcohol und Aether, und destillirte sowohl mit Wasserdämpfen als auch für sich erhitzt, ohne Zersetzung über. Die Säure begann bei 217° zu sieden, doch stieg das Quecksilber allmählich bis auf 219°, bei welcher Temperatur Alles übergegangen war. Wiederholte Siedepunctsbestimmungen, bei welchen sich die Quecksilbersäule stets ganz in Dampf befand, gaben stets dasselbe Resultat. In einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis, dessen Temperatur — 12° betrug, wurde die Säure rasch trübe und erstarrte zu einem Aggregat von Blättchen und Schuppen. Bei — 5 bis — 6° wurde sie wieder flüssig. Ihr spec. Gew. fand Hr. Mehlis bei + 21° C. 0,91.

Die Elementaranalyse lieferte die der Formel $C_7H_{14}O_2$ entsprechenden Werthe:

im Mittel aus 2 Anal.	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	64,34	64,61
Wasserstoff	11,08	10,77

Von Salzen der Heptylsäuren sind nur diejenigen der Heptylsäure aus normalem Hexyljodid von Franchimont näher studirt; von den Salzen der Oenanthylsäure dagegen ist wenig bekannt, und sind ihre Eigenschaften so unvollständig beschrieben, dass eine Vergleichung derselben mit den Salzen der Heptylsäure Franchimont's unthunlich wird. Hr. Mehlis stellte nachstehende oenanthylsaure Salze dar.

Oenanthylsaures Ammonium. $C_7H_{13}(NH_4)O_2$. Versetzt man Oenanthylsäure mit Ammoniakliquor, so verdickt sich das Gemenge unter gelindem Erwärmen zu einer Gallerte, die beim Trocknen das im Ueberschusse zugefügte Ammon entweichen lässt. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser, Alcohol und Aether. Unter dem Recipienten der Luftpumpe verdampft die alcoholische Lösung zu weissen, sich fettig anfühlenden Krusten, die schon in der Wärme der Hand schmelzen. Krystallinische Structur ist unter dem Mikroscope nicht zu beobachten. Erhitzt man das schwach nach Oenanthylsäure riechende Salz sehr vorsichtig in einer kleinen Retorte, so entweicht Wasser und Ammoniak, und bei fortgesetztem Erhitzen sublimirt Oenanthylamid (s. u.) in kleinen glänzenden Blättchen.

Oenanthylsaures Kalium. $C_7H_{13}KO_2$ erhielt Hr. Mehlis durch Sättigung einer alcoholischen Lösung der Säure mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat. Das Salz erstarrte beim Verdunsten der Lösung zu einer seidegläuzenden weissen Masse, die sich zu einem fettig sich anfühlenden Pulver zerreiben liess. Deutliche krystallinische Structur liess sich an dem Salze nicht wahrnehmen. Beobachtet man aber eine alcoholische Lösung desselben während der freiwilligen Verdunstung auf dem Objectgläschen unter dem Mikroscope, so sieht man homogen geschichtete halbkugelförmige Massen entstehen, die den sphärokrystallinischen Character erkennen lassen. Die Kaliumbestimmung des Salzes ergab:

		berechnet
Kalium . .	23,145% . . .	23,17

Oenanthylsaures Baryum $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ba.$, erhielt Hr. Mehlis durch Schütteln der Säure mit Barytwasser im Ueberschuss und Einleiten von Kohlensäure. Die Flüssigkeit wurde aufgekocht, vom abgeschiedenen Baryumcarbonat abfiltrirt, und erkalten gelassen. Nach dem Erkalten fiel der grösste Theil des

Baryumoenanthylates in weissen, atlasglänzenden, irisirenden Blättchen aus. Das Salz war wasserfrei und erlitt beim Erhitzen auf 120° keine Gewichtsabnahme. Bei höherer Temperatur verloren die Krystalle ihren Glanz, schmolzen hierauf bei 238 bis 239°, und es fand Zersetzung in noch höherer Temperatur statt. Von kaltem Wasser wird das Salz nur schwer nach längerem Umschütteln benetzt, in kochendem Wasser löst es sich ziemlich reichlich, ebenso in kochendem 85procentigem Weingeist. Eine nach der Methode von V. Meyer vorgenommene Löslichkeitsbestimmung des Salzes ergab im Mittel mehrerer Versuche, dass bei + 22° 64 Th. kaltes Wasser 1 Thl. Salz lösen. Die Analyse desselben ergab:

	gefunden	berechnet
Baryum	34,45	34,68

Oenanthylsaures Blei $(C_7H_{13}O_2)_2Pb$ wurde durch Vermischen einer alcoholischen Lösung von oenanthylsaurem Ammon mit Bleiacetatlösung erhalten. Es bildete sich ein beim Schütteln sich zusammenballender Niederschlag, der sich nach dem Abfiltriren und Trocknen zu einem glänzenden gelben Pulver zerreiben liess. Dasselbe ist in kaltem Wasser und Alcohol unlöslich. Mit sehr viel Wasser gekocht, löste sich das Salz dagegen vollständig auf und schied sich beim Erkalten in weissen seideglänzenden Blättchen aus. Das Salz war wasserfrei und schmolz bei 78°.

Zwei Bleibestimmungen ergaben im Mittel:

	gefunden	berechnet
Blei	44,24%	44,52

Oenanthylsaures Kupfer $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine alcoholische Lösung von oenanthylsaurem Ammon so lange mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung versetzt, als noch Fällung eintrat. Der amorphe rasch erstarrende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit warmen Wasser ausgewaschen und getrocknet. So dargestellt, war es ein leicht zerreibliches, abfärbendes, blaugrünes Pulver, weder in kaltem noch in warmem Wasser löslich, in letzterem aber zu einer dicken breiartigen Masse schmelzend. Es löste sich dagegen leicht in kochendem Alcohol und schied sich aus dieser Lösung in blaugrünen Prismen aus. Das Salz verlor bis 130° erhitzt, nicht an

Gewicht. Die Kupferbestimmung ergab im Mittel aus zwei Versuchen:

	gefunden	berechnet
Kupfer . :	19,52%	19,71

Oenanthylsaures Silber $C_7H_{13}AgO_2$. Dasselbe schied sich beim Vermischen der Lösungen von oenanthylsaurem Ammon und Silbernitrat sofort aus, und zwar als schwerer, weisser voluminöser Niederschlag, der sich am Lichte allmählig bräunte. In kaltem Wasser und Alcohol löste sich das Salz nicht, wohl aber etwas in kochendem Wasser. Aus dieser Lösung setzten sich beim Erkalten Krusten ab, die aber unter dem Mikroscope Krystalle nicht erkennen liessen. Eine Silberbestimmung ergab:

	gefunden	berechnet
Silber . .	45,51%	45,56%

Oenanthylsaures Aethyl $C_7H_{13}(C_2H_5)O_2$. Hr. Mehlis erhielt diesen Ester, indem er getrocknetes oenanthylsaures Silber mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzte. Die Ausscheidung des Jodsilbers begann schon bei gewöhnlicher Temperatur und ging bei schwachem Erwärmen des Gemisches rasch von statten. Nach vollendeter Umsetzung wurde destillirt. Zunächst ging Jodäthyl und Wasser über, wobei das Thermometer rasch bis über 180° stieg. Es wurde nun die Vorlage gewechselt, der nun übergezogene Antheil mit Wasser gewaschen, rectificirt und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Klare, farblose Flüssigkeit, das Licht stark brechend, leichter als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alcohol und Aether. Siedet zwischen 186 bis 188° und destillirt ohne Zersetzung. Bleibt in einer Kältemischung von — 14° noch flüssig. Geruch angenehm obstartig, Geschmack brennend. Das spec. Gewicht beträgt bei + 21° 0,871. Die Analyse des Esters ergab der Formel desselben entsprechende Werthe: Kohlenstoff 68,06%, Wasserstoff 11,73%; berechn. C. 68,35, H 11,39.

Oenanthonitril und Oenanthoamid.

Von diesen beiden Derivaten der Oenanthylsäure war bisher nur das letztere, und zwar durch eine Untersuchung von Chiozza und Malerba[1]) bekannt, welche es aus Oenanthylsäureanhydrid erhalten

1) Journ. f. pr. Chem. LXIV. 32.

hatten. Eine in neuerer Zeit von Letts [1]) angegebene Methode der Gewinnung der Amide und Nitrile der fetten Säuren: Einwirkung von Kaliumsulfocyanat auf die betreffenden Säuren in der Siedhitze, nach den Versuchen von Letts der Verallgemeinerung fähig, liess erwarten, dass sich dieselbe auch bei der Oenanthylsäure bewähren würde. In der That gelang es Hrn. Mehlis auf diese Weise, Oenanthonitril und Oenanthamid darzustellen, doch stund die Ausbeute an diesen beiden Derivaten in keinem Verhältnisse zur Menge der angewendeten Säure, indem letztere durch das längere Kochen, durch eintretende Schwärzung erkennbar, dabei zum Theile eine tiefere Zersetzung erlitt. Dieser Uebelstand wird durch den raschen Verlauf der Reaction einigermassen ausgeglichen.

Brachte Hr. Mehlis Oenanthylsäure mit einer aequivalenten Menge von Kaliumsulfocyanat zusammen und erwärmte das Gemisch in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte, so trat alsbald lebhafte Reaction ein. Das Salz schmolz unter der Säure und von seiner Oberfläche entwickelten sich reichlich Gasblasen, die aus Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und wohl auch Kohlenoxysulfid bestanden. Nach zwei Stunden war die Einwirkung zu Ende. Das Kühlrohr wurde nun nach abwärts gerichtet und der Retorteninhalt vorsichtig destillirt. Zwischen 170 bis 220° ging eine schwach grünlich gelb gefärbte Flüssigkeit von durchdringend stechendem Geruch über. Bei weiterem Verlaufe der Destillation wurde die Vorlage gewechselt. Die von 230 bis 240° übergehenden Antheile: dicke, ölige Tropfen erstarrten in der Vorlage zu einer weissen Masse, zugleich zeigten sich im Kühlrohre glänzende weisse Blättchen, die sich, nachdem die Temperatur über 270° gestiegen war, nicht mehr zu vermehren schienen. Die flüssigen Destillationsproducte, die sauer reagirten, wurden mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, worauf sich eine ölige auf der Salzlösung schwimmende Flüssigkeit abschied, die abgehoben, mit Wasser geschüttelt und destillirt wurde. Der so erhaltene Körper war stickstoffhaltig und erwies sich als

Oenanthonitril $C_7H_{13}N$. Klare farblose Flüssigkeit von neutraler Reaction, leichter als Wasser und mit demselben nicht mischbar, löslich in Alcohol und Aether. Der Körper begann

---

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. V. 669.

bei 175° zu destilliren (Quecksilbersäule ganz in Dampf), doch gelang es nicht, diesen Siedepunct constant zu erhalten, indem die Temperatur im Laufe der Destillation bis 178° stieg. Das spec. Gew. wurde bei + 22° = 0,895 gefunden. Der Geruch ist in der Wärme deutlicher und unangenehm, in der Kälte dagegen schwach aromatisch und mit dem gewisser Geraniumarten zu vergleichen. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge zersetzt sich das Nitril in oenanthylsaures Kalium und entweichendes Ammoniak. An der Luft ist es wenig beständig; es reagirt nach kurzer Zeit sauer, und zeigt dann bei der Destillation einen höheren Siedepunct. Die leichte Zersetzbarkeit und der nicht ganz constante Siedepunct lassen es als möglich erscheinen, dass sich bei der Reaction neben dem eigentlichen Nitril eine kleine Menge Isonitril gebildet hatte. Die Analyse lieferte Werthe, welche den berechneten entsprachen:

		berechnet
Kohlenstoff	75,32%	75,67
Wasserstoff	11,95 »	11,72
Stickstoff	12,75 »	12,61

Oenanthamid $C_7H_{15}NO$. Wie bereits oben erwähnt, erstarrte das zwischen 230 bis 250° übergehende Destillat in der Vorlage zu einen weissen Krystallbrei. Derselbe wurde auf ein Filter geworfen, tüchtig ausgepresst und durch wiederholte Destillation gereinigt. Es erwies sich als Oenanthamid. Wie angegeben gereinigt, stellte es weisse Krystalle dar, die leicht löslich in Wasser, Alcohol und Aether sind, und aus wässriger Lösung sich in irisirenden Blättchen ausscheiden. Aus alcoholischer Lösung scheidet sich das Amid in spiessigen Nadeln aus, die unter dem Mikroscope studirt, aus rhombischen Säulen bestehen, mit zwei schiefen Endflächen, die auf die Säule so aufgesetzt sind, dass sie mit der vorderen Säulenkante einen stumpfen, mit der ihr parallelen hintern einen spitzen Winkel bilden. Die Krystalle gehören dem zwei- und eingliederigen Systeme an. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirte das Amid sehr leicht und vollständig. Sein Schmelzpunct lag bei 94 bis 95°. Bei der Destillation sublimirte der grösste Theil zwischen 200 bis 230°, während nur wenige sofort erstarrende ölige Tropfen zwischen 250 bis 255° überdestillirten. Durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt sich das Oenanthamid in Oenanthylsäure und Ammoniak. Noch rascher erfolgt diese Umsetzung beim Kochen mit Alkalien. Die Ele-

mentaranalyse ergab nachstehende, der Formel des Oenanthamides entsprechende Werthe:

		berechnet
Kohlenstoff	64,82%	65,11
Wasserstoff	11,82 »	11,62
Stickstoff	10,80 »	10,85

Oenanthylamid aus Oenanthylsäureanhydrid. Um dieses von Chiozza und Malerba erhaltene Amid mit dem nach dem Verfahren von Letts von Hrn. Mehlis erhaltenen vergleichen zu können, stellte derselbe zuerst das Oenanthylsäureanhydrid aus reiner Oenanthylsäure dar. Zu diesem Zwecke wurde Phosphorpentachlorid auf Oenanthylsäure einwirken gelassen. Das Gemisch erhitzte sich in Folge der Reaction so stark, dass Wärmezufuhr unnöthig war. Nach beendigter Einwirkung wurde der vollkommen flüssige Retorteninhalt der Destillation unterworfen. Der von 100 bis 140° übergehende Antheil, der aus Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorid bestand, wurde für sich aufgefangen und dann die Vorlage gewechselt. Was über 140° überging, bestand zum grössten Theile aus Oenanthylchlorid und stellte ein dünnflüssiges rauchendes Liquidum von stechendem reizendem Geruche dar. Dasselbe wurde, ohne es weiter zu reinigen, mit der dreifachen Menge oenanthylsauren Kaliums destillirt, das Destillat endlich noch mehrmals über oenanthylsaurem Kalium rectificirt. Das auf diese Weise dargestellte

Oenanthylsäureanhydrid $\begin{matrix} C_7H_{13}O \\ C_7H_{13}O \end{matrix}\!\!>\!\!O$ war ein wasserhelles dickflüssiges Liquidum von neutraler Reaction, bei 268 bis 271° siedend, von 0,922 spec. Gew. bei + 21°, welches sich ohne Zersetzung destilliren liess. Beim Vermischen mit starkem Ammoniakliquor erstarrte es sofort zu einem Aggregat von feinen weissen Nadeln des Amides. Die Krystallmasse wurde nach dem Abtropfen der Mutterlauge zwischen Fliesspapier gepresst, im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet und sublimirt. Der Elementaranalyse unterworfen, lieferten sie der Formel des Oenanthamides entsprechende Zahlen.

Kohlenstoff	64,92	65,11
Wasserstoff	11,83	11,72
Stickstoff	10,98	10,85

Die Eigenschaften dieses Oenanthylamides stimmten völlig mit denen des von Chiozza und Malerba aus dem Anhydrid

erhaltenen, sowie mit denen des von Hrn. Mehlis nach der Lett'schen Methode dargestellten Amides überein. Der Schmelzpunct lag zwischen 94 und 95°. Vorsichtig erwärmt, sublimirte der Körper: beim raschen Erhitzen destillirte die geschmolzene Masse zwischen 250 bei 258° in öligen krystallinisch erstarrenden Tropfen.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung lässt sich kaum mehr daran zweifeln, dass die von Schorlemmer und die von Hrn. Mehlis aus Ricinusöl dargestellte Oenanthylsäure, sowie die von ersterem aus normalem Heptan gewonnene Heptylsäure identisch sind. Die geringe beobachtete Siedepunctdifferenz (Oenanthylsäure und Heptylsäure Schorlemmer's 219—221°, Oenanthylsäure von Mehlis 217—219°) kann um so weniger als Gegenbeweis angesehen werden, da die Aethylester der drei genannten Säuren vollkommen übereinstimmende Siedepuncte ergaben, die Baryumsalze genau dieselbe Krystallform und dasselbe Löslichkeitsverhältniss im Wasser zeigten, endlich auch in den Kupfersalzen keine nennenswerthen Verschiedenheiten sich geltend machen. Was die Heptylsäure Franchimont's anbetrifft, so fand derselbe ihren Siedepunct bei 223 — 224°, und krystallisirte das Silbersalz aus seiner wässrigen Lösung in mikroscopischen derben Prismen, während Hr. Mehlis das Salz amorph erhielt. Im Uebrigen aber zeigt sich ebenfalls vollkommene Uebereinstimmung. Meines Erachtens genügen aber diese beiden Verschiedenheiten nicht, um den Schluss zu rechtfertigen, dass die Heptylsäure Franchimont's den andern genannten Heptylsäuren nur isomer sei. Viel wahrscheinlicher ist es, dass alle diese Säuren, die Isooenanthylsäure selbstverständlich ausgenommen, identisch sind.

6) Ueber einige Derivate des rheinischen Buchenholztheerkreosots von W. Bräuninger.

Bei einer Untersuchung dieses Kreosots fand Hr. Marasse[1]) dass dasselbe neben Guajacol und Kreosol auch Phenol und seine höheren Homologen (Kresol Phlorol etc.) enthalte, eine Thatsache, die den Beobachtern vor ihm unbekannt geblieben war. Phenol stellte er aus den unter 199° übergehenden Parthien des Kreosots krystallisirt dar, während er Kresol zum Theil nur auf

1) Ann. Ch. u. Ph. CXII. 59.

indirectem Wege nachwies, zum Theil auch wirklich als solches isolirte. Das nicht gewöhnliche Interesse, welches diese Angaben in Anspruch nehmen, veranlasste mich, bald nach der Veröffentlichung der Marasse'schen Untersuchung, von meiner früheren Untersuchung aus derselben Quelle stammendes rheinisches Buchenholztheerkreosot nach den Angaben von Marasse auf Phenol zu prüfen, erhielt aber nach 15maliger Rectification des unter 199° übergehenden Antheils von 1 Kilo Kreosot nur wenige Tropfen eines Liquidum, welches mit verdünnter Eisenchloridlösung eine fast momentan wieder verschwindende schmutzig violette Färbung annahm, und nicht zur Krystallisation zu bringen war. Ich veranlasste Hrn. Bräuninger die Untersuchung des Kreosot's wieder aufzunehmen und bei dieser Gelegenheit das von mir entdeckte Tetrachlorguajacon, ein Product der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Kreosot, welches auch Hr. Marasse erhalten hatte, und welches man nach den heutigen Theorien als Tetrachlortoluchinon $C_6Cl_3 \begin{cases} CH_2Cl \\ O_7 \\ O \end{cases}$ ansprechen muss, näher zu studiren, um durch Darstellung der für die gechlorten Chinone wesentlichen Derivate seine Chinonnatur sicherer festzustellen, als es bis dahin geschehen war. Das von Hrn. Bräuninger aus derselben Quelle wie mein früheres und jenes von Marasse bezogene Kreosot (Dietze & Co. in Mainz) zeigte in seinen äusseren Characteren die grösste Uebereinstimmung mit dem von mir früher untersuchten, und verhielt sich auch bei der Destillation ganz ebenso. Von 2 Kilo waren bis 199°, wo der Siedepunct einige Zeit lang constant blieb, im Ganzen nicht mehr wie 40 Grm. eines mit Wasser vermischten öligen Liquidums übergegangen, und war der zwischen 180—199° übergehende Antheil so gering, dass nach dem Entwässern desselben nicht mehr wie drei Rectificationen vorgenommen werden konnten. Das so erhaltene Product gab die Phenolreactionen nicht und war auch nicht zur Krystallisation zu bringen. Nicht glücklicher war Hr. Bräuninger mit dem nach Marasse's Angaben versuchten Nachweise des Kresols. Bei der Reduction durch Zinkstaub erhielt Hr. Marasse aus seinem Kreosot Toluol und Anisol, von welchen er ersteres aus dem im Kreosot enthaltenen Kresol ableiten zu müssen glaubt:

$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases} - O = C_6H_5CH_3$. Hr. Bräuninger erhielt durch

dieselbe Reaction Anisol, aber (aus 60 Grm. Kreosot) nur wenige Tropfen einer bei 111—112° destillirenden Flüssigkeit, die noch einen sehr unreinen Geruch besass und zu wenig betrug, um sie weiter zu reinigen. Ebenso wenig gelang es Hrn. Bräuninger Kresol durch Schmelzen des Kreosots mit Aetzkali zu erhalten, oder dasselbe aus den Mutterlaugen von den Kaliumverbindungen des Guajacols und Kresols darzustellen. In beiden Fällen erhielt er bei dem Siedepuncte des Kreosots 199—203° übergehende sehr unrein riechende ölige Liquida, welche sich gegen einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn, sowie gegen verdünnte Eisenchloridlösung vollkommen negativ verhielten, und auch bei der Elementaranalyse mit jenen des Kresols durchaus nicht stimmende Werthe gaben. Wenn daher in dem von Hrn. Bräuninger untersuchten Kreosote Phenol und seine Homologen vorhanden waren, so konnten es höchstens nur sehr geringe Mengen sein.

Tetrachlortoluchinon $C_7H_2Cl_4O_2$. Hr. Marasse, der diesem Körper ebenfalls begegnete, wies nach, dass derselbe nicht, wie ich voraussetzte aus dem Guajacol entstehen kann, da dieses, wie er durch Versuche fand, keine Spur desselben liefere. Er ist der Meinung, dass es aus dem im Kreosot praeformirten Kresol entstehe und daher als ein gechlortes Toluchinon aufzufassen sei. Allein Gräbe und Bergmann[1]), sowie später Southworth[2]) vermochten aus verschiedenen Toluolderivaten keine höher wie dreifach gechlorten Toluchinone darzustellen. Zudem erscheint es, wenn man Tetrachlorguajacon als Tetrachlortoluchinon auffasst, nöthig anzunehmen, dass bei seiner Bildung Chlor auch substituirend auf die Seitenkette wirke, und dem Körper demgemäss die Constitutionsformel

$$C_6Cl_3\begin{cases}CH_2Cl\\O\\O\end{cases}>$$

zukomme. Würde man annehmen, dass bei seiner Bildung der Benzolkern gesprengt und eine doppelte Bindung in die einfache übergegangen sei, so müsste er zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten und seine Formel

---

1) Ann. Ch. u. Ph. CLII. 248.
2) Ebenda. CLXVIII. 267.

$$C_6HCl_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\O\\O\end{matrix}\right>$$

sein, für welche aber die übereinstimmend von mir, Marasse und Bräuninger gefundenen Werthe durchaus nicht passen. Unter diesen Umständen schien es wünschenswerth, zu ermitteln, ob sich aus dem Tetrachlorguajacon die für die gechlorten Chinone characteristischen von Städeler [1]) und später ausführlicher von Gräbe [2]) studirten Derivate erhalten lassen. War dies der Fall, so konnte über die Chinonnatur des Tetrachlorguajacons nicht länger gezweifelt werden. Nachstehende Beobachtungen des Hrn. Bräuninger, so wenig zahlreich sie sind, Mangel an Material hinderte ihn, ihnen eine weitere Ausdehnung zu geben, liefern gleichwohl den Beweis, dass Tetrachlorguajacon wirklich nicht anders denn als Tetrachlortoluchinon aufzufassen ist.

Hr. Bräuninger erhielt das Tetrachlorguajacon nach der von uns angegebenen Darstellungsmethode mit allen von uns beschriebenen Eigenschaften und bestätigte die von mir und von Hrn. Marasse erhaltenen analytischen Werthe; sie führten zur Formel $C_7H_2Cl_4O_2$.

Tetrachlortoluhydrochinon $C_7H_4Cl_4O_2$. Zur Darstellung dieses Derivates wurde Tetrachlortoluchinon in Wasser vertheilt und unter Erwärmen Schwefeldioxydgas eingeleitet. Allmählich verwandelte sich die gelbe Farbe der Krystalle in eine schmutzigweisse, und nach 10—12 Stunden waren fast sämmtliche gelbe Blättchen in ein grauweisses Krystallpulver umgesetzt. Dasselbe wurde durch Waschen mit kaltem Wasser, Auspressen und Umkrystallisiren aus kaltem Alcohol weiter gereinigt, wobei die anschiessenden Krystalle einen röthlichen Schimmer zeigten. Erst durch wiederholte Sublimation gelang es, die Verbindung, freilich mit grossem Verluste, ganz rein zu erhalten. So gereinigt stellte sie glänzend weisse, spröde lange Nadeln dar, leicht löslich in Alcohol, etwas weniger leicht in Aether, schwer löslich in Wasser. Die Analyse führte zur Formel des Tetrachlortoluhydrochinons:

$$C_6Cl_3\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\OH\\OH.\end{matrix}\right.$$

---

1) Ann. Ch. u. Ph. LXIX. 300.
2) Ebenda: CXLVI. 1.

Einen weiteren Beweis für die Natur des Körpers lieferten nachstehende Beobachtungen des Hrn. Bräuninger:

Bichlorbioxytoluchinon-Kalium $C_7H_2Cl_2(OK)_2O_2$. Tetrachlortoluchinon mit verdünnter Kalilauge behandelt, ergab fast momentane Braunfärbung der gelben Krystalle. Erwärmte man, so löste sich Alles zu einer braunrothen Lösung, aus welcher sich beim Erkalten kleine rothe Krystalle abschieden. Diese Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und zwischen Fliesspapier, dann über Schwefelsäure getrocknet. Auf Platinblech erhitzt, verpufften sie ziemlich heftig, hinterliessen einen Rückstand von Kaliumcarbonat und zeigten überhaupt in ihrem ganzen Verhalten die grösste Analogie mit dem homologen chloranilsaurem Kalium. Eine Kaliumbestimmung gab 24,65%, während die Berechnung 25,09% verlangt. Dem Körper kömmt daher die rationelle Formel

$$C_6Cl(OK)_2\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\O\\O\end{matrix}\right>$$

zu.

Bichlorbioxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_4$. Behandelt man die Lösung der Kaliumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein ziegelrothes Krystallpulver ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Auf Platinblech erhitzt, verbrannte es ohne Verpuffung ohne allen Rückstand. Die Elementaranalyse lieferte der Formel

$$C_6Cl(OH)_2\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\O\\O\end{matrix}\right>$$

entsprechende Zahlen.

Schliesslich stellte Hr. Bräuninger noch einen Versuch an, der wenigstens annähernd darüber Aufschluss geben konnte, in welcher Menge in dem von ihm untersuchten Kreosot Kresol enthalten war. Entsteht nämlich, wie Marasse annimmt, Tetrachlortoluchinon aus dem Kresol, so konnte man aus der Menge des aus einem bestimmten Gewichte Kreosot gebildeten Tetrachlortoluchinons auf die Menge des darin enthalten gewesenen Kresols schliessen. Hr. Bräuninger erhielt von 50 Grm. Kreosot, 1,643 Grm. Tetrachlortoluchinon, welche Menge 1,36% Kresol entsprechen würde. Obgleich diese Methode auf analytische Genauigkeit keinen Anspruch erheben kann, so kann man aus dem erlangten Resultate doch schliessen, was ja auch durch

die übrigen Versuche Bräuninger's bestätigt wird, dass in den von ihm untersuchten Kreosot nur sehr wenig Kresol enthalten sein konnte. Nicht anders aber verhielt sich das von mir untersuchte Kreosot. Ich erhielt nämlich von 1 Kilo Kreosot nicht mehr wie 40 Grm. eines Gemenges von Tetrachlortoluchinon und Tetrachloroxylochinon (Tetrachlorkreoson) in welchem Gemenge sich das Gewicht des ersteren zu dem des letzteren wie 8 : 1 verhielt.

Hr. Marasse erklärt sich die Thatsache, dass das rheinische bei 199 bis 203° siedende Buchenholztheerkreosot bei der Analyse mir und ihm Zahlen gab, welche erheblich von jenen abweichen, die sich für die Zusammensetzung des Guajacols und Kreosols berechnen, dadurch, dass er annimmt, auch das von mir untersuchte Kreosot sei ein Gemenge von Guajacol und Kreosol mit anderen kohlenstoffreicheren und sauerstoffärmeren Körpern gewesen. Gegen diesen Satz in seiner allgemeinen Fassung lässt sich nichts einwenden, wenn er aber dann darauf hinweist, dass sich dieselben Zahlen, wie sie ich, und er selbst auch fanden, für ein Gemenge von gleichen Theilen Guajacol und Kresol berechnen, so spricht die Ausbeute, welche ich an gechlorten Chinosen erhielt, die ja nach der Annahme des Hrn. Marasse aus dem Kresol und Xylophenol entstehen würden, was mein Kreosot anbetrifft, entschieden gegen eine solche Mischung, denn wenn man auch zugeben muss, dass bei der Darstellung der gechlorten Chinone Verluste stattfinden mögen, so ist es doch nicht wohl denkbar, dass sie so bedeutend sein sollten, dass die Ausbeute nicht einmal den achten Theil der berechneten betrüge.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1875-1878

Band/Volume: 9

Autor(en)/Author(s): Gorup von Besanez [Gorup von Besánez] Eugen Franz

Artikel/Article: Untersuchungen aus dem Universitatslaboratorium in Erlangen. 84-114