

wurden. Freilich fand er dabei die Knochen nicht erweicht, sondern im Gegentheil sehr *brüchig* geworden. Leider hatte ich keine Gelegenheit zur Untersuchung der in den erweichten Schädelknochen meist in so reichlichem Maasse befindlichen Flüssigkeiten, da ich dieselben immer mehr oder weniger ausgewaschen erhielt. In einem Falle, bei offenbar ganz kurzer Maceration, wurde mir die Gegenwart eines organischen Kalksalzes mindestens wahrscheinlich.

Die Diagnose der ächten Craniotabes ist von Elsässer ausführlich vom medicinisch-anatomischen Gesichtspuncte aus geliefert worden. (S. 143—148 seiner Schrift.) Sie dürfte durch die chemisch-mikroskopische Untersuchung noch sehr erleichtert worden seyn, da bei den Verdünnungen des Schädels durch Druck (so bei Hydrocephalus, Usur durch Geschwülste, Krebs u. s. w.) wohl selten der Knochen erweicht und *nach* der Maceration so sehr an Knochensalzen verarmt, und doch im Knorpel gesund, gefunden werden dürfte.

Producte der trocknen Destillation thierischer Materien; von *Th. Anderson*.

Th. Anderson *) hat den ersten Theil einer Untersuchung der Zersetzungsproducte von fettfreier Leimsubstanz durch die Hitze, worin die hierbei auftretenden flüchtigen Basen abgehandelt werden, mitgetheilt. Aufser Anilin und Picolin (vergl. diese Annal. LX, 86) kommt darin noch eine eigenthümliche Basis vor, welche Anderson *Petinin* nennt.

*) Phil. Mag. XXXIII, 174.

Als Material zur Untersuchung benutzte Anderson das bei der Bereitung des schwarzen Elfenbeins im Großen gewonnene Oel, welches von dem wahren *Oleum cornu cervi* nicht verschieden zu seyn scheint. Die Knochen werden mit Wasser gekocht, wodurch das Fett größtentheils entzogen wird, hierauf getrocknet und in eisernen Cylindern allmählig bis zum Rothglühen erhitzt. Das ölige Destillat wird von dem wässrigen getrennt und meistens nach abermaliger Destillation unter dem Namen Knochenöl (*Bone-oil*) in den Handel gebracht.

Dasselbe besitzt eine fast schwarze Farbe mit grünlichem Schiller, ist in Masse undurchsichtig, in dünnen Schichten braun durchscheinend. Spec. Gew. = 0,970. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch und die bei gewöhnlicher Temperatur sich entwickelnden Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth (Reaction des Pyrrols nach Runge). Beim Schütteln des Oels mit Säuren nehmen letztere die Basen auf, bei Anwendung von concentrirter Säure aber auch ein nicht basisches Oel, das sich nach längerer Zeit in orange gelben Flocken ausscheidet, welche an der Luft braun werden.

Alkalien entziehen dem Oel ein saures Oel und eine große Menge von Blausäure.

Zur Trennung der Bestandtheile des Oels destillirte Anderson es aus eisernen Retorten in Quantitäten von 15 Pfund. Anfangs geht ein mit Ammoniak und einer kleinen Menge der flüchtigsten Basen beladenes Wasser über, vermengt mit einem hellgelben Oel, welches später ohne Begleitung von Wasser auftritt. Nachdem $\frac{2}{3}$ abdestillirt sind, muß man die Temperatur merklich steigern, wenn die Destillation gleichmäßig fortgehen soll; das dickere und mehr ölartige Destillat wurde für sich gesammelt und die Retorte bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Hierbei trat eine neue Zersetzung ein, denn es blieb in der Retorte ein Rückstand von Kohle und im Destillat erschien wieder Wasser, nebst viel kohlen-saurem Ammoniak. Die letzten

Antheile des Destillats waren in durchfallendem Licht braunroth, in reflectirtem undurchsichtig grün gefärbt.

Sowohl das flüchtigere, als das weniger flüchtige Oel enthalten eine geringe Menge von basischen Körpern, aber verschiedene. Aus dem flüchtigeren Theil von 300 Pfd. Knochenöl wurden etwa 2 Pfd. gemengter Basen erhalten; der weniger flüchtige Theil enthielt dagegen mehr, etwa 3—4 pC. des Oels, basische Körper.

Zur Darstellung der basischen Körper aus dem flüchtigeren Theil des Oels wurde dasselbe mit Schwefelsäure, welche mit 10 Thln. Wasser verdünnt war, geschüttelt und im Verlaufe einer Woche dies häufig wiederholt. Die wässrige Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Wasser abgehoben und dies Verfahren solange wiederholt, als die Säure noch Basen aufnahm. Aufser den Basen und Pyrrol wurde hierbei auch ein nicht basisches Oel entzogen. Es wurde nun noch etwas Schwefelsäure dem sauren Wasser zugesetzt und das Gemenge der Destillation unterworfen, wobei sich das oben erwähnte Harz ausschied und neben Wasser ging hierbei wenig Oel und Pyrrol über, so dafs das Destillat den Geruch des Wassers in den Gasbehältern besafs. (Anderson fand in letzterem Wasser, nach der Destillation mit Schwefelsäure, gleichfalls Pyrrol.)

Der Rückstand in der Retorte wurde in offenen Porzellangefäfsen unter öfterer Erneuerung des Wassers eingekocht, um den Rest des Pyrrols auszutreiben, hierauf die abgeschiedene Harzmasse durch Filtration getrennt und die Säure mit einer Base übersättigt. Sobald die Säure mit dem Alkali gesättigt ist, scheidet sich an der Oberfläche ein Oel aus, während zugleich ein stechender Geruch auftritt, in welchem neben dem des Ammoniaks ein anderer, ähnlich dem von faulenden Krebsen bemerklich ist.

Bei der Destillation dieser Flüssigkeit gehen mit dem zuerst erscheinenden Wasser basische Körper über, welche sich anfangs in dem Wasser wieder auflösen. Wenn diese nicht mehr

reichlich übergehen, wechselt man die Vorlage und erhält noch eine kleine Menge eines schweren Oels. In der Retorte schwimmt nun auf dem Wasser noch eine Oelschichte, deren Menge verschieden ausfällt; sie ist um so gröfser, je später man bei der ersten Destillation die Vorlage wechselte. In diesem Oel sind einige der Basen enthalten, welche später bei dem schwerer flüchtigen Theil des Knochenöls beschrieben werden sollen.

Auf Zusatz von Kali scheidet sich aus dem Destillat der größte Theil des Oels aus und der Rest konnte durch Destillation der Flüssigkeit gewonnen und für sich gesammelt werden. Ausser Ammoniak enthielt das so gewonnene Product 4 oder 5 verschiedene Körper, welche sich nur durch fractionirte Destillation trennen liefsen. Bei 71° C. fing ein klares Oel an überzugehen, von dem A. nur wenig erhielt, bis das Thermometer auf 100° C. gestiegen war. Die Destillate wurden, so oft das Thermometer auf 6° gestiegen war, gesondert. Zwischen 116 und 121° destillirte eine große Menge über; dann stieg das Thermometer wieder schnell, worauf zwischen 132 und 138° wieder eine große Menge überging. Von hier an stieg der Siedepunct langsamer und gegen 152° zeigten sich die übergegangenen Producte schon verändert. Alle bei niedrigeren Temperaturen übergegangenen Oele lösten sich nämlich sogleich in Wasser, während dieses auf demselben schwamm und sich nur in einer sehr großen Menge von Wasser löste. Die Destillation wurde nun rascher fortgesetzt, bis das Thermometer auf 182° stand, zu welcher Zeit ein Tropfen des Destillates, wenn man denselben in eine Chlorkalklösung fallen liefs, sogleich die Reaction des Anilins gab. Alles nun noch Uebergehende wurde zusammengenommen; es war hauptsächlich Anilin.

Die einzelnen Producte wurden durch Destillation gereinigt. Bis jetzt hat Anderson erst das flüchtigste und das bei 132° siedende Oel untersucht. Das erstere nannte A. *Petinin* (von *πετεινός*, flüchtig), weil es die flüchtigste aller bis jetzt be-

kannten organischen Basen ist. Das zweite ist das früher schon von Anderson untersuchte *Picolin*.

Petinin $C_8 H_{10} N$ ist in dem flüchtigsten Antheil des Oels, mit viel Ammoniak vermengt, enthalten, von welchem man es durch fractionirte Destillation befreit. Es macht nur einen geringen Theil des Knochenöls aus.

Eigenschaften. Es ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, so dünnflüssig wie Aether und stark lichtbrechend. Es hat, wie Ammoniak, einen scharfen stechenden Geruch, der, in verdünntem Zustande, dem der faulen Aepfel ähnlich ist. Der Geschmack ist stechend und brennend. Es siedet bei etwa 79° . Es ist eine starke Basis, die rothes Lackmuspapier bläut, in Salzsäuredampf starken Rauch erzeugt und sich mit concentrirten Säuren unter starker Wärmeentwicklung verbindet. Es löst sich in jedem Verhältnifs in Wasser, Weingeist, Aether und verdünnter, nicht in concentrirter Kalilauge. Mit Goldchlorid giebt es einen unkrystallinischen gelben Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit nicht löst. Es fällt Eisenoxyd aus dessen Salzen. Ebenso verhält es sich gegen Kupferoxydsalze, doch löst es das gefällte Oxyd zu einer blauen Flüssigkeit auf.

Zusammensetzung. Das Petinin wurde über Kali getrocknet und rectificirt. Das Atomgewicht wurde aus dem Platindoppelsalze bestimmt. Dieses enthielt :

	I.	II.	III.	berechnet
Platin . . .	35,35	35,54	35,51	$\mu C.$
Atomgewicht .	910,3	891,2	898,5	„ 900,0.

Analyse :

	berechnet	gefunden
C_8	66,66	66,66
H_{10}	13,88	13,97
N	19,44	„
	<hr/> 100,00.	

Die Petininsalze sind sehr leicht krystallisirbar, beständig

in Wasser löslich und die mit flüchtigen Säuren unzersetzt sublimirbar.

Schwefelsaures Petinin erhält man durch Neutralisation mit Schwefelsäure und Abdampfen (wobei sich Petinin verflüchtigt) bis zum Syrup, worauf die Masse krystallinisch blättrig erstarrt. Die Krystalle reagiren stark sauer, sind sehr leicht in Wasser löslich und ziehen etwas Feuchtigkeit an.

Salpetersaures Petinin hinterbleibt beim Abdampfen und sublimirt in feinen, wolligen Krystallen.

Salzsaures Petinin bildet sich aus Salzsäure und trockenem Petinin unter starkem Erhitzen; sublimirt in feinen, nadelförmigen Krystallen.

Platindoppelsalz, $C_8 H_{10} N, H Cl + Pt Cl_2$, entsteht bei Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung von Petinin aus concentrirten Flüssigkeiten als blafsgelber Niederschlag, den man durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser reinigt. Beim Erkalten der gesättigten Lösung scheidet es sich in goldgelben Schuppen wie Bleijodid aus. Auch in kaltem Wasser ist es ziemlich löslich.

Analyse :

	berechnet	gefunden
C_8	17,26	16,93
H_{11}	3,96	4,17
N	5,04	„
Cl_3	38,29	„
Pt	35,45	35,46
	<hr/> 100,00.	

Salzsaures Petinin - Quecksilberchlorid. Eine Petininlösung in Wasser läßt auf Zusatz von Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag fallen, der sich in viel Wasser beim Erwärmen löst und beim Erkalten krystallisirt. Leichter löst es sich in Weingeist und beim Erkalten scheiden sich schön silberglänzende Blättchen ab. Beim Kochen mit Wasser entweicht Pe-

tinin und es fällt ein weißes Pulver nieder. In verdünnter Salzsäure löst es sich in der Kälte leicht auf.

Beim Kochen des Petinins mit concentrirter Salpetersäure entweichen salpetrige Dämpfe, doch wird nur eine geringe Menge von Petinin zerstört. Chlorkalklösung greift es sogleich an; es entwickelt sich ein stechender Geruch; die Flüssigkeit bleibt farblos. Tröpfelt man Bromwasser auf Petinin, so setzt sich ein schweres Oel ab (vermuthlich Tribrompetinin $C_8 H_7 Br_3 N$), während bromwasserstoffsäures Petinin gelöst bleibt.

Picolin. Die zwischen 132 und 138° siedenden Theile der flüchtigen Producte wurden rectificirt, die zuerst und zuletzt übergehenden Antheile verworfen und so eine klare Flüssigkeit von allen Eigenschaften des Picolins erhalten. Mit Goldchlorid gab sie einen gelben Niederschlag, der aus heißem Wasser in Nadeln krystallisirte. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden	
C_{12}	77,29	77,21	77,41
H_7	7,43	7,86	7,53
N	15,28	"	"
	<hr/> 100,00.		

Das Platindoppelsalz hinterliefs $32,88$ pC. Platin (berechnet $32,94$ pC.)

Diesen Resultaten zufolge ist das *Odorin* von Unverdorben ein Gemenge von Picolin mit mindestens noch einer Base, deren Eigenschaften später weiter untersucht werden sollen. Das Picolin findet sich in beträchtlicher Menge im Knochenöl und kann daraus leichter als aus Steinkohlenöl gewonnen werden.

