

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

(Aus Edinb. Philos. Transactions, Vol. XX, part 2 mitgetheilt.)

---

Das Folgende enthält die Fortsetzung einer Untersuchung, deren erster Theil schon früher mitgetheilt wurde \*).

Man wird sich erinnern, dafs ich in meiner früheren Arbeit über die Producte der trocknen Destillation thierischer Materien das *Picolin*, welches ich vorher aus Steinkohlentheer erhalten hatte, ebenfalls als eines derselben beschrieb; einem ändern dieser Producte, einer organischen Base, gab ich den Namen des *Petinins*, und ich beschrieb damals die zur Darstellung dieser Substanzen, wie einiger anderen Basen, deren Existenz ich blofs mittheilte, ohne in die nähere Beschreibung derselben einzugehen, angewandte Methode ziemlich vollständig. Als ich die genauere Untersuchung dieser Basen begann, fand ich bald, dafs die Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz viel zu gering war, als dafs ich zu ausführlichen und vollständigen Resultaten hätte gelangen können, obgleich ich zu ihrer Darstellung mehr als 300 Pfund des bei der Bereitung des schwarzen Elfenbeins gewonnenen sogenannten Knochenöls (Bone-oil) verwandt hatte. Ich sah mich daher genöthigt, die Darstellung der Basen aus einer ebenso grofsen Quantität Oel nach dem in dem ersten Theile beschriebenen langwierigen Processe und mit einem Zeitverluste von mehreren Monaten nochmals vorzunehmen, allein auch jetzt war die erhaltene Menge von Substanz noch unzureichend. Nachdem ich mich durch eine Reihe von Versuchen wenigstens mit der Natur und dem Verhalten der erwähnten

---

\*) Diese Annalen LXX, 32.

Producte bekannt gemacht hatte, entschloß ich mich zu einer abermaligen Darstellung neuer Mengen Substanz, wozu ich nun 250 Gallonen des rohen Knochenöls verwandte, deren Gewicht etwas mehr als eine Tonne betrug. Das Resultat dieser Darstellung fiel befriedigend aus, indem ich dadurch sowohl eine große Quantität von Material erhielt, als auch in den Stand gesetzt wurde, viele Substanzen, die zum Theil ein merkwürdiges Verhalten darboten, und welche bei Anwendung eines kleineren Maßstabes meiner Beobachtung entgangen waren, zur Untersuchung zu erhalten.

Die Arbeit mit einer so großen Masse von Rohmaterial war, wie sich leicht denken läßt, mit einigen Abänderungen des in dem ersten Theile beschriebenen Processes verbunden, der für kleinere Quantitäten wohl passend, allein für so große zu langwierig war. Die vorläufige Rectification des Oeles, welche die Hilfsmittel eines Laboratoriums überstieg, wurde in einer Fabrik bewerkstelligt. Die ganze Masse des Oels wurde auf einmal in eine gußeiserne Retorte eingefüllt, die mit einem guten, durch einen reichlichen Strom eiskalten Wassers immer kühl erhaltenen Condensator versehen war. Es wurde bei einer sehr schwachen Hitze destillirt, und die ersten zwanzig Gallonen, welche übergingen, wurden für sich aufgefangen. Sie bestanden aus etwa gleichen Volumen eines sehr flüchtigen Oeles und Wasser, welches Schwefelammonium, cyanwasserstoffsäures und kohlen-säures Ammoniak und eine kleine Menge sehr flüchtiger Basen gelöst enthielt. Das nach dieser ersten Portion übergehende Oel wurde in einer Reihe von Gefäßen gesammelt, die nach ihrer Aufeinanderfolge numerirt wurden.

Für die weitere Behandlung des Oeles wurde ein ähnlicher Proceß, wie früher, eingehalten, mit dem Unterschiede, daß die wässrige Flüssigkeit, welche früher zurückgestellt worden war, jetzt zur Gewinnung solcher Basen, die sie etwa neben dem Ammoniak darin gelöst enthalten mochte, verwandt wurde. Sie wurde

zu diesem Zwecke von dem Oel getrennt und es wurde nach und nach verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wodurch Kohlensäure, Cyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff unter heftigem Aufbrausen ausgetrieben wurden. Nachdem so viel Säure hinzugefügt war, daß die Flüssigkeit stark sauer reagirte, goß man sie in eine große kupferne Destillirblase und erhielt sie eine Zeit lang im Kochen, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit durch neues ersetzt wurde, um das ursprüngliche Volum einzuhalten. Nach hinreichend langem Kochen liefs man die Flüssigkeit erkalten und setzte einen Ueberschuß von gelöschtem Kalk zu. Jetzt wurde ein kupferner Helm auf die Blase gesetzt, die Ränder mit Thon überzogen, das Ganze mit einem Condensator verbunden und erhitzt. Das Destillat wurde in einer großen gläsernen Vorlage gesammelt, welche, um das Entweichen von Ammoniak und solcher flüchtigen Producte, die dasselbe etwa mit sich führen konnte, zu verhindern, durch ein zweimal gebogenes Rohr mit einem zweiten, mit Wasser gefüllten Gefäße verbunden war, durch welches die gasförmigen Producte ihren Weg nehmen mußten. Die übergelassene Flüssigkeit war durch die Aufnahme kleiner Mengen Kupfer von dem Condensator blau gefärbt; sie besaß einen starken ammoniakalischen und fauligen Geruch, und wenn man sie auf die in dem ersten Theile beschriebene Weise mit Stücken von kausischem Kali behandelte, so entwickelte sich unter Aufbrausen Ammoniak und es sammelte sich eine kleine Quantität sehr flüchtiger Basen von stechendem Geruch auf der Oberfläche der Kalilösung. Diese Basen wurden von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, welche letztere, nebst der durch die Absorption der gasförmigen Producte in dem zweiten Gefäße erhaltenen ammoniakalischen Lösung, aufbewahrt wurde.

Das Oel wurde in einer der bereits beschriebenen sehr ähnlichen Weise behandelt, und da ich nur die flüchtigeren Producte zu erhalten wünschte, so verwandte ich nur die erste

Hälfte des Oeles. Es wurde in etwa zur Hälfte gefüllten Gefäßen mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und dieses mehrere Tage hindurch häufig wiederholt; dann wurde Wasser zugesetzt und die Lösung der Basen von dem Oele getrennt. Dieser Lösung wurde nun ein Ueberschufs von Säure zugesetzt und die Flüssigkeit gekocht, um Runge's Pyrrol abzuscheiden, dessen im ersten Theile dieser Arbeit schon Erwähnung geschah. Als ich indessen bemerkte, daß sich am Anfange des Kochens ein starker, stechender Geruch entwickelte, und da die Dämpfe die für das Pyrrol charakteristische Reaction in hohem Mafse darboten, so wurde der Helm aufgesetzt und ein Condensator angebracht, um einen Versuch zur Gewinnung dieser Substanz zu machen, welche bei den früheren Versuchen nicht geglückt war. Die übergelassene Flüssigkeit führte eine kleine Quantität eines Oeles mit sich, welches im Augenblick der Destillation vollkommen farblos war, aber bald eine röthliche Schattirung annahm und im Verlauf einiger Tage fast schwarz wurde. Der größte Theil dieses Oeles ging mit der ersten Portion Wasser über, allein die letzten Spuren desselben hingen hartnäckig der sauren Flüssigkeit an und konnten nur durch sehr lange fortgesetztes Destilliren davon getrennt werden. Das auf diese Art erhaltene Destillat bestand einestheils aus einem in Säuren unlöslichen Oele, welches nur ein kleiner Rest des rohen, der Flüssigkeit mechanisch beigemischten Oeles zu sein schien, andernteils aber aus einer Reihe von Basen mit höchst merkwürdigen Eigenschaften, welche augenscheinlich mit einander verwandt sind und die ich später unter dem einstweiligen Namen der *Pyrrolbasen* betrachten werde.

Nachdem diese Substanzen vollständig übergegangen waren, wurde die Flüssigkeit erkalten gelassen, und dann, nach Zusatz von ungelöschtem Kalk in Ueberschufs, die Destillation von neuem begonnen, um die an die Schwefelsäure gebundenen Basen zu erhalten. Die Trennung dieser Basen aus ihrer wässerigen

Lösung wurde ebenso, wie bei den früheren Darstellungen, durch Zusatz einer hinreichenden Menge von festem kaustischem Kali bewerkstelligt. Die kalihaltige Flüssigkeit hielt indessen noch eine gewisse Menge von Ammoniak einer anderen gasförmigen Base und der meisten flüchtigen Basen zurück, welche sich nur durch einen grossen Ueberschufs von Kali abscheiden liess. Zu diesem Ende wurde die Flüssigkeit in einem Glaskolben destillirt und das Product, zur Condensirung der gasförmigen Körper, in drei auf einander folgenden Vorlagen aufgefangen, von denen die erste durch Wasser, die zweite durch eine Kältemischung kühl erhalten wurde, während die dritte Salzsäure enthielt. Die erste Vorlage enthielt die Basen in einer kleinen Quantität Wasser gelöst, die zweite enthielt nur wenige Tropfen Flüssigkeit; allein die in der dritten enthaltene Salzsäure wurde während des Fortgangs der Destillation so schnell gesättigt, dass sie mehrmals erneuert werden musste.

Diese salzsaure Lösung enthielt neben einer sehr grossen Menge von Salmiak eine geringe Menge einer andern Base, zu deren Darstellung die Flüssigkeit langsam abgedampft wurde, wobei man sie von Zeit zu Zeit erkalten liess und die sich absetzenden Salmiakkrystalle mittelst Pressen durch ein Seibttuch hinwegnahm. Nach der Hinwegnahme mehrerer Portionen von Krystallen blieb eine dunkelbraune Mutterlauge zurück, welche bei fortgesetztem Abdampfen auf dem Wasserbad nicht krystallisirte, die sich aber beim Kaltwerden in eine feste, aus langen blättrigen Krystallen bestehende Masse verwandelte, welche an feuchter Luft bald zerfloss. Diese Krystalle enthielten immer noch Spuren von Salmiak, von denen sie dadurch befreit wurden, dass man sie auf dem Wasserbad zur vollkommenen Trockenheit abdampfte und nach Lösung in einer möglichst geringen Menge absoluten Alkohols in der Wärme sogleich filtrirte. Die filtrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten einige wenige tafelförmige Krystalle ab, die noch mit etwas Salmiak gemengt waren,

welcher durch nochmaliges Filtriren entfernt wurde. Das Filtrat wurde mit Thierkohle behandelt und weiter concentrirt worauf es beim Abkühlen fest wurde und eine Masse grofser blättriger Krystalle bildete.

Diese Krystalle bilden lange, durchsichtige und farblose Tafeln; sie sind ganz geruchlos und haben einen scharfen, bitteren Geschmack. In feuchter Luft zerfliessen sie rasch. Setzt man zu einer concentrirten Lösung derselben Kali, so entsteht sogleich eine Entwicklung einer dem Ammoniak ähnlichen gasförmigen Base, die durch einen eigenthümlichen fauligen Geruch ausgezeichnet ist. Das Gas löst sich leicht in Wasser und bildet eine stark alkalische Lösung. Mit Quecksilberchlorid giebt diese Base einen schönen weissen Niederschlag, der sich in heifsem Wasser oder Weingeist löst und beim Abkühlen in schönen silberfarbenen Tafeln wieder absetzt; ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein lösliches Salz, welches aus seinen heifs gesättigten Lösungen in schönen goldgelben Schuppen krystallisirt. Dieses Salz wurde zur Feststellung der Constitution dieser Base bei 100° C. getrocknet und analysirt.

- I. 6,885 Grs. des Platinsalzes gaben 1,243 Grs. CO<sub>2</sub> und 1,648 Grs. HO.
- II. 6,189 Grs. des Platinsalzes gaben 2,565 Grs. Platin.
- III. 11,531 Grs. einer andern Darstellung dieses Salzes gaben 4,764 Grs. Platin.

	berechnet		gefunden	
C <sub>2</sub>	12	5,06	4,92	—
H <sub>6</sub>	6	2,52	2,67	—
N	14	5,92	—	—
Cl <sub>3</sub>	106,5	44,89	—	—
Pt	98,7	41,61	41,31	41,44
	237,2	100,00.		

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel :  $C_2 H_5 N$ ,  $H Cl$ ,  $Pt Cl_2$ , und die Basis ist also Methylamin, mit welchem sie selbst und ihre Salze vollkommen übereinstimmen.

Die öligen Basen, welche mittelst kaustischen Kalis aus ihrer wässerigen Lösung abgeschieden worden waren, wurden jetzt durch wiederholtes Zusetzen von festem Kali, so lange dasselbe noch feucht wurde, getrocknet. Das getrocknete Oel, welches sehr dunkel gefärbt war, wurde in eine große gläserne, mit einem Thermometer versehene Retorte gefüllt, deren Vorlage tubulirt war und zuerst mit einer, von einer Kältemischung umgebenen Uförmigen Röhre und dann mit einem großen Gefäße voll Wasser in Verbindung stand, welche dazu dienten, das Entweichen der gasförmigen Basen, die sich beim Erhitzen sogleich unter Aufbrausen entwickelten, zu verhindern. Gegen  $65^\circ C.$  begannen sich Tropfen in dem Halse der Retorte zu verdichten und es begann ein heftiges Aufwallen. Bei  $100^\circ C.$  wurde die Vorlage gewechselt und dieser Wechsel wurde für das von nun an übergehende Oel bei jeder Temperaturerhöhung um  $5,5$  Grade vorgenommen.

Die Menge der unter  $100^\circ$  übergehenden Basen war viel geringer, als ich vermuthet hatte, und verhältnißmäßig kleiner als ich sie vorher bei der Verarbeitung viel kleinerer Quantitäten erhalten hatte; ich wurde dadurch genöthigt, sehr vorsichtig voranzugehen, um bei der Reinigung Verluste zu vermeiden. Bei der zum Behufe der Reinigung vorgenommenen Destillation des unter  $100^\circ C.$  siedenden Productes waren die nach jeder Temperaturerhöhung um  $2,8^\circ$  ( $5^\circ F.$ ) gesammelten Portionen an Volum und in ihrem allgemeinen Verhalten fast gleich. Alle waren klare und durchsichtige Flüssigkeiten mit starkem Brechungsvermögen und mit scharfem, und besonders bei den in niedrigeren Temperaturen erhaltenen Mengen, dem des Ammoniaks sehr ähnlichen Geruche. Sie entwickelten starke Nebel,

wenn ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab in ihre Nähe gebracht wurde, und alle hatten starke basische Eigenschaften. Wasserfrei einer Kältemischung von Schnee und Salz ausgesetzt, blieben sie vollkommen flüssig, aber sobald eine kleine Menge Wasser zugesetzt wurde, entstanden schöne weisse Krystalle ihrer Hydrate. Ich versuchte durch mehrere aufeinander folgende Destillationen feste Siedepunkte zu erhalten, allein die mir zu Gebote stehende Quantität war für eine mit einem so grossen Substanzverluste verbundene Operation zu gering und ich verwandelte daher diejenigen Portionen, von denen ich vermuthete, dass sie mit bestimmten Basen correspondirten, in Platinsalze. Ich wählte hierzu zuerst die niederste Portion der ganzen Reihe, nämlich die, welche unter 65° siedete. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure gesättigt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der sehr krystallinische Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Platinchlorid vermischt, worauf sich ein gelbes krystallinisches Salz langsam absetzte, welches in Wasser selbst in der Kälte leicht löslich war und in gröfserer Menge in siedendem. Aus dieser Lösung erhielt ich beim Erkalten schöne goldfarbige Schuppen, welche sich dem Aussehen nach kaum von denen des Methyamins oder des Petinins unterschieden. Nachdem diese Krystalle abgesondert waren, wurde der Mutterlauge, die wegen der grossen Löslichkeit des Salzes noch viel enthielt, eine Mischung aus Alkohol und Aether zugesetzt, worauf schnell kleine glänzende Schuppen durch die ganze Flüssigkeit entstanden. Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes gab folgende Resultate :

- I. 6,970 Grs. des Platinsalzes gaben 3,392 Grs. CO<sub>2</sub> und 2,434 Grs. HO.
- II. 6,475 Grs. des Platinsalzes gaben 2,422 Grs. Platin.
- III. 8,257 Grs. des Platinsalzes gaben 3,047 Grs. Platin.



	berechnet		gefunden
C <sub>6</sub>	36	13,57	13,27
H <sub>10</sub>	10	3,77	3,88
N	14	5,27	—
Cl <sub>3</sub>	106,5	40,18	—
Pt	98,7	37,21	37,56
	265,2	100,00.	

Diesen Zahlen entspricht die Formel: C<sub>6</sub> H<sub>9</sub> N, H Cl, Pt Cl<sub>3</sub>, welche die Zusammensetzung des Platinsalzes einer Base C<sub>6</sub> H<sub>9</sub> N ausdrückt. Diese Base ist dieselbe, welche ich als ein Product der Einwirkung der Alkalien auf das Codein unter dem Namen des *Metacetamins* \*) beschrieben habe, für welche ich indessen jetzt die Bezeichnung *Propylamin* vorschlagen möchte, um ihren Namen mit dem jetzt gewöhnlich für die ihr correspondirende Säure gebrauchten in Uebereinstimmung zu bringen. Unglücklicher Weise war die Quantität des erhaltenen Propylamins zu klein, um mir eine genauere Untersuchung der Base selbst oder ihrer Verbindungen zu gestatten. Das Propylamin ist eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, von starkem, stechendem Geruch, der dem des Petinins ähnlich, allein dem des Ammoniaks etwas näher kommt. Wenn man einen in Salzsäure getauchten Stab in seine Nähe bringt, so entsteht eine starke weißse Wolke; mit concentrirten Säuren geht es unter starker Wärmeentwicklung Verbindungen ein. Seine Verbindung mit Salzsäure krystallisirt in großen Tafeln, die denen der entsprechenden Verbindungen des Methylamins und Petinins genau gleichen.

Die Entdeckung von Methylamin und Propylamin unter diesen Producten machte mich auf die wahrscheinliche Gegenwart von Aethylamin, dem zwischen diesen beiden stehenden Gliede derselben Reihe, aufmerksam; allein da ich keine beson-

---

\*) Diese Annalen LXXVII, 377.

deren Vorsichtsmafsregeln zur Verdichtung der unter den aufeinanderfolgenden Rectificationen des rohen Oeles entweichenden flüchtigeren Producte angewandt hatte, so scheint fast die ganze Menge desselben verloren gegangen zu seyn. Als ich indessen die wenigen, bei der Rectification der unter 65° C. siedenden Portion zuerst übergegangenen Tropfen in Salzsäure aufsamelte und ein Platinsalz daraus darstellte, erhielt ich folgendes Resultat :

6,930 Grs. des Platinsalzes gaben 2,649 Grs. Platin.

Dieses entspricht einem Gehalt von 38,22 pC. Der Procentgehalt des Aethylaminsalzes ist 39,60, und das erhaltene Resultat, welches für das Propylaminsalz viel zu hoch ist, zeigt also, dafs ich eine Mischung dieser beiden Salze gehabt haben müsse, welche bei einer hinreichenden Menge von Substanz wohl in ihre Bestandtheile hätte getrennt werden können. Man sieht leicht, dafs ein solches Resultat im Allgemeinen nicht als ein Beweis für die Gegenwart von Aethylamin aufgeführt werden kann, allein unter den diesen Fall begleitenden besonderen Umständen, nämlich nach der Auffindung der in der Reihe nach beiden Seiten zunächst stehenden Glieder, kann dasselbe wohl auf die Gegenwart von Aethylamin schliessen lassen.

Die Auffindung dieser Basen setzt uns in den Stand, die Constitution des Petinins auf einer hinreichend sicheren Grundlage festzustellen. In dem ersten Theile dieser Arbeit gab ich eine Analyse dieser Basis, welche mit der Formel  $C_8 H_{10} N$  vollkommen stimmte und welche durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt wurde. Es unterliegt indessen nun keinem Zweifel mehr, dafs das Petinin mit den eben beschriebenen Basen, denen es, wie ich gezeigt habe, zugesellt ist, auch eine ähnliche Constitution haben müsse, dafs daher seine wahre Formel  $C_8 H_{11} N$  seyn mufs und dafs es nichts anders als die mit den beschriebenen Basen correspondirende Basis der Buttersäuregruppe, das Butylamin ist. Die in dem ersten Theile

gegebene Analyse des Platinsalzes stimmt ebensowohl mit dieser letzteren Formel überein, und obgleich die Analyse der Basis selbst von der des Salzes in einem gewissen Grade differirt, so ist doch auf diese weniger Gewicht zu legen, weil es bei Operationen in einem so kleinen Mafsstabe, wie der, nach dem ich damals nur arbeiten konnte, kaum möglich ist, die Basen einer zu ihrer vollkommenen Reindarstellung hinreichenden Anzahl von Destillationen zu unterwerfen.

Bis hierher wäre also die Existenz von Ammoniak und der vier ersten Glieder einer Reihe demselben homologer Basen dargethan. Ich habe allen Grund zu glauben, dafs diese Reihe nicht mit dem Petinin schliesse, denn die bei 93° siedende Portion liefert ein in schönen Schuppen krystallisirendes Platinsalz, welches alle Charactere der Salze der nämlichen Reihe besitzt und aller Wahrscheinlichkeit nach Valeramin enthält. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sich auch das Caprylamin werde darstellen lassen, allein diels wird wohl das letzte Glied der Reihe seyn, denn bei einer Temperatur von 115° verändert sich der Character der Basen und wir gelangen zu einer vollkommen verschiedenen Reihe.

Bei der Trennung der über 115° siedenden Basen stiefs ich auf sehr grofse Schwierigkeiten. Nachdem ich verschiedene Methoden versucht hatte, indem ich sie in Salze verwandelte, oder der Kälte aussetzte, oder theilweise Sättigung versuchte, kurz jeden Weg, der einen wahrscheinlichen Erfolg darbot, eingeschlagen hatte, kam ich zuletzt wieder auf die Destillation, als die beste Methode der Trennung zurück. Doch auch bei diesem Procefs sind die Schwierigkeiten noch grofs, und es gelang mir nie constante Siedepunkte zu erhalten, wie bei meinen früheren in kleinerem Mafsstabe ausgeführten Arbeiten. Ich unterwarf die ganze Menge der über 100° siedenden Oele einer systematischen fractionirten Destillation, indem jede Abtheilung für sich destillirt und die Vorlagen bei jeder Tem-

peraturerhöhung um 5°,5 (10° F.) gewechselt wurden. Bei den ersten Rectificationen umfassten die einzelnen Abtheilungen eine große Anzahl von Temperaturgraden und zeigten wenig Neigung constante Siedepunkte anzunehmen, und selbst nach vierzehnmaliger Wiederholung der Destillationen waren die Anhaltspunkte hierzu noch sehr unbestimmt. Manchmal schien bei einer Destillation eine Portion voluminöser zu seyn, als die übrigen, allein dieser Unterschied verschwand wieder bei den folgenden Rectificationen. Zuletzt trat indessen eine gewisse Beständigkeit hervor, indem einige Portionen die Grenzen, zwischen denen ihre Siedetemperatur lag, bei auf einander folgenden Destillationen immer schärfer unterscheiden ließen; es war aus dem ganzen Vorgang ersichtlich, daß eine Trennung der verschiedenen Basen, obgleich mit ausnehmender Langsamkeit, statt habe, und auf diesem Punkt angelangt, versuchte ich durch die Analyse der Platinsalze der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Portionen die Constitution der dieselben zusammensetzenden Basen festzustellen. Da ich schon aus meinen früheren Versuchen wußte, daß die zwischen 132° und 138° siedende Portion aus Picolin bestand, so hatte ich hierin einen Anhaltspunkt zur Ermittlung der Temperaturen, bei welchen möglicher Weise Basen gefunden werden konnten, und es gelang mir so, die Existenz zweier Substanzen festzustellen, die mit dem Picolin in dieselbe homologe Reihe gehören.

*Pyridin.* Die erste dieser Basen, welche ich Pyridin nennen will, ist in der bei etwa 115° übergehenden Portion enthalten. Diese Portion besitzt einen dem des Picolins sehr ähnlichen, allein noch stärkeren und stechenderen Geruch. Sie ist vollkommen durchsichtig und farblos, und färbt sich in Berührung mit der Luft nicht. Sie ist in jedem Verhältniß in Wasser und leicht in flüchtigen und nicht flüchtigen Oelen löslich. In concentrirten Säuren löst sie sich unter starker Wärmeentwicklung, und bildet sehr leicht lösliche Salze mit

denselben. Setzt man Platinchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes, so setzen sich allmählig abgeplattete Prismen eines Doppelsalzes ab, welche sich in siedendem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger und in Aether gar nicht lösen. Kocht man diese Krystalle etwas längere Zeit in Wasser, so scheinen sie unter Bildung eines in goldfarbigen Schuppen krystallisirenden Platinsalzes zersetzt zu werden. Es wurden zwei Analysen dieses Salzes gemacht, die eine mit der einfach aus der salzsauren Lösung gefällten Substanz, die andere mit derselben Substanz, nachdem sie in heissem Wasser insoweit gelöst worden war, dafs noch ein ziemlich grofser Theil ungelöst zurück blieb. Für die zweite Analyse wurde das Salz mit noch ziemlich heissem chromsaurem Bleioxyd gemischt, wobei sich sogleich ein starker Geruch nach der Basis entwickelte; dieser Umstand erklärt den aus der Analyse ersichtlichen Verlust an Kohlenstoff.

- I. 8,234 Grs. des Platinsalzes gaben 6,486 Grs.  $\text{CO}_2$  und 1,705 Grs. HO.
- II. 5,396 Grs. des Platinsalzes gaben 4,015 Grs.  $\text{CO}_2$  und 1,091 Grs. HO.
- III. 8,138 Grs. des Platinsalzes gaben 2,792 Grs. Platin.
- IV. 4,956 Grs. des Platinsalzes gaben 1,703 Grs. Platin.

	berechnet		gefunden	
$\text{C}_{10}$	60	21,03	21,48	20,29
$\text{H}_6$	6	2,10	2,30	2,24
N	14	4,93	—	—
$\text{Cl}_3$	106,5	37,34	—	—
Pt	98,7	34,60	34,30	34,56.

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau mit der Formel:  $\text{C}_{10} \text{H}_5 \text{N}, \text{H Cl}, \text{Pt Cl}_3$ , und das Salz gehört folglich einer Base mit der Formel  $\text{C}_{10} \text{H}_5 \text{N}$  an, welche ein Glied der Picolinreihe bildet. Ich habe diese Basis noch nicht genauer untersucht, da die bei der Untersuchung der folgenden Basis beob-

achteten Erscheinungen hinlänglich zeigen, dafs bei aller Uebereinstimmung des Salzes mit der Theorie doch der Reindarstellung der Basis selbst viele Schwierigkeiten im Wege stehen.

**Lutidin.** In der bei etwa 154° siedenden Portion findet man eine Basis, welche genau die Zusammensetzung des Toluidins hat und welche ich mit dem Namen Lutidin bezeichnen will. Wenn bei der Destillation der gemischten Basen die Temperatur auf 152 bis 154° gestiegen ist, so erhält man bestimmtere Anzeigen eines constanten Siedpunktes, als bei irgend einer anderen Temperatur, indem sich die übergehende Basis durch hinreichend scharfe Charactere von den bei niedrigeren Temperaturen erhaltenen unterscheidet. Das Product ist jetzt viel weniger löslich in Wasser, und wenn man etwas davon zu einer kleinen Menge Wasser giefst, so schwimmt es auf der Oberfläche und löst sich beim Umschütteln nur langsam. Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich in gelinder Wärme sogleich aus seiner Lösung abzuscheiden, indem es die Oberfläche als eine ölige Schicht überzieht, welche sich beim Sinken der Temperatur sogleich wieder auflöst. Es hat einen weniger stechenden und mehr aromatischen Geruch, als das Picolin und besitzt mehr den Character eines Oeles. Es verbindet sich mit den Säuren und bildet sehr leicht lösliche Salze.

Es wurden verschiedene Portionen des bei etwa 154° siedenden Oeles analysirt.

- I. 3,840 Grs. der zwischen 154° und 157° siedenden Portion gaben 11,007 Grs. CO<sub>2</sub> und 3,060 Grs. HO.
- II. 4,012 Grs. der zwischen 157° und 160° siedenden Portion gaben 11,516 Grs. CO<sub>2</sub> und 3,160 Grs. HO.
- III. 4,319 Grs. der zwischen 158° und 160° siedenden Portion gaben 12,430 Grs. CO<sub>2</sub> und 3,576 Grs. HO.
- IV. 4,430 Grs. der zwischen 160° und 162° siedenden Portion gaben 12,812 Grs. CO<sub>2</sub> und 3,405 Grs. HO.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	78,17	78,28	78,48	78,87
Wasserstoff	8,85	8,75	9,10	8,54
Stickstoff	12,98	12,97	12,42	12,59.

Die Zahlen stimmen genau mit der Formel  $C_{14} H_9 N$  :

	berechnet		gefunden im Mittel
$C_{14}$	84	78,50	78,45
$H_9$	9	8,41	8,81
N	14	13,09	12,54
	107	100,00	100,00.

Ungeachtet der genauen Uebereinstimmung dieser Resultate ergab sich bei einer weiteren Untersuchung, daß einige Portionen, besonders die von niedrigeren Siedepunkten, bemerkliche Quantitäten von Picolin enthielten, dessen Gegenwart durch die Analyse der Platinsalze erwiesen wurde. Wenn man z. B. einen Theil einer dieser Portionen mit verdünnter Salzsäure sättigte und dann Platinchlorid zusetzte, so erhielt man nach und nach schöne prismatische Krystalle, welche, wie aus zahlreichen Versuchen hervorging, etwa 32,8 pC. Platin enthielten; dieses ist aber genau der Gehalt des Picolinsalzes, für welches die Theorie 32,92 pC. Platin verlangt. Beim Abdampfen der Mutterlauge wurden Krystalle abgesetzt, deren Platingehalt von 32,5 bis 32,0 pC. wechselte und welche offenbar Mischungen des Picolinsalzes und des Lutidinsalzes waren. Wenn jetzt die letzte Mutterlauge bis auf ein kleines Volum eingedampft war und man setzte Alkohol und Aether zu, so erhielt man ein von dem Picolinsalz vollkommen verschiedenes Salz, welches in abgeplatteten Tafeln krystallisirte und die Constitution des Lutidinsalzes hatte.

Dieses Platinsalz krystallisirt aus seinen Lösungen in manchmal scharf begrenzten, bisweilen aber auch unregelmäßigen und durcheinander gewachsenen quadratischen Tafeln. Es löst sich sehr leicht in kaltem, und in noch größerer Menge in siedenden

dem Wasser und scheint auch in einem Ueberschuß von Salzsäure sehr leicht löslich zu seyn. Zahlreiche Analysen dieses Salzes führten zu folgenden Resultaten :

1) Analyse des aus dem Oele, welches bei der siebenten Rectification zwischen 157 und 163° überdestillirte, dargestellten Platinsalzes.

I. 6,377 Grs. des Platinsalzes gaben 6,187 Grs. CO<sub>2</sub> und 1,915 Grs. HO.

II. 6,810 Grs. des Platinsalzes gaben 2,146 Grs. Platin.

III. 6,476 " " " " 2,051 " "

2) Analyse des Salzes aus dem bei der vierzehnten Rectification zwischen 146 und 149° übergehenden Oele. Das Platinsalz des Picolins wurde durch Krystallisation getrennt und das zur Analyse verwendete mit Alkohol und Aether gefällt.

IV. 7,906 Grs. des Salzes gaben 2,491 Grs. Platin.

V. 7,835 Grs. des umkrystallisirten Salzes gaben 2,470 Grs. Platin.

3) Salz einer andern Darstellung aus derselben Portion Oel.

VI. 7,330 Grs. des Platinsalzes gaben 7,070 Grs. CO<sub>2</sub> und 2,090 Grs. HO.

VII. 6,830 Grs. des Platinsalzes gaben 2,155 Grs. Platin.

4) Salz aus dem zwischen 149 und 152° übergehenden Oele der dreizehnten Rectification.

VIII. 7,401 Grs. gaben 2,328 Grs. Platin.

5) Salz aus dem zwischen 163 und 168° übergehenden Oele der siebenten Rectification.

IX. 7,194 Grs. gaben 2,256 Grs. Platin.

	1.		2.		3.	4.	5.
Kohlenstoff	26,41	—	—	—	26,30	—	—
Wasserstoff	3,33	—	—	—	3,16	—	—
Platin	31,51	31,67	31,50	31,52	31,55	31,45	31,35.



Diese Resultate stimmen genau mit der Formel



	berechnet		gefunden im Mittel
C <sub>14</sub>	84	26,81	26,35
H <sub>10</sub>	10	3,19	3,23
N	14	4,49	—
Cl <sub>2</sub>	106,5	34,00	—
Pt	98,7	31,51	31,50
	<hr/> 313,2		100,00.

Man sieht aus diesen Resultaten, daß das analysirte Salz ein Salz der Base ist, deren Analyse wir oben gegeben haben; auf der andern Seite geht aus der Gegenwart kleiner Quantitäten von Picolin hervor, daß die Base selbst, ungeachtet der genauen Annäherung der gefundenen Zusammensetzung an die berechnete, nicht vollkommen rein erhalten wurde. Es ergab sich überhaupt während des ganzen Laufs der Untersuchung die auffallende Thatsache, daß bei der Analyse einer dem Siedepunkt einer bestimmten Base entsprechenden Portion immer ziemlich genaue Resultate erhalten wurden, obgleich die analysirte Substanz von dem Zustande der Reinheit weit entfernt war. Ich fand zum Beispiel in dem ersten Theile dieser Untersuchung, daß die zwischen 132° und 138° übergehende Portion nach ein- oder zweimaliger Rectification genau dieselben Resultate gab, wie das reine Picolin, obgleich bei späteren Rectificationen die Flüssigkeit schon bei 127° zu sieden anfang und bei 149° immer noch eine geringe Menge in der Retorte zurückblieb. Man sieht indessen leicht ein, daß dieses nicht anders sein kann, wenn wir, wie in unserem Falle, ein Gemenge aus einer Reihe ähnlich constituirter Basen vor uns haben, in welcher der Procentgehalt an Kohlenstoff mit dem Siedepunkt wächst, so daß der Ueberschufs von Kohlenstoff in den weniger flüchtigen Basen den Mangel desselben in den flüchtigeren ausgleicht. So enthält das Lutidin 78,5 pC., das Pyridin nur 75,9 pC. Kohlenstoff, und

indem jede folgende Rectification gleiche Quantitäten der mehr und der weniger flüchtigen Substanz, deren Siedepunkte von dem des zwischen ihnen liegenden Gliedes der Reihe gleich weit entfernt liegen, wegnimmt, muß immer eine Substanz zurückbleiben, in welcher die Menge der beiden, sie verunreinigenden Stoffe gerade hinreicht, um den von jeder einzelnen für sich verursachten Fehler auszugleichen.

**Lutidin-Quecksilberchlorid.** Diese Verbindung, die schwach löslich und krystallisirbar ist, schien mir anfangs für die Reindarstellung der Base selbst benutzt werden zu können. Diesen Gedanken gab ich indessen bald auf, als ich fand, daß es unmöglich war, bei wiederholter Darstellung derselben immer die nämliche Substanz zu erhalten, da jede Base, wie das Anilin, verschiedene Verbindungen mit dem Quecksilberchlorid eingehen zu können scheint. Gießt man eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid zu einer alkoholischen Lösung von Lutidin, so fällt, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt genommen werden, sogleich ein dicker weißer Niederschlag; in dem letzteren Falle werden Gruppen strahlenförmiger Krystalle allmählig abgesetzt. Dieses Salz löst sich unter theilweiser Zersetzung in siedendem Wasser; in Weingeist ist es löslicher und wird beim Erkalten unverändert wieder daraus abgesetzt. Die folgende Analyse stimmt genau mit der Formel  $2\text{HgCl} + \text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}$ .

I. 7,850 Grs. des Salzes gaben, im leeren Raume getrocknet,

6,373 Grs.  $\text{CO}_2$  und 1,905 Grs.  $\text{HO}$ .

II. 3,112 Grs. gaben 2,32 Grs. Chlorsilber.

III. 7,684 Grs. gaben 4,090 Grs. Quecksilber.

	berechnet		gefunden
$\text{C}_{14}$	84	22,05	22,14
$\text{H}_9$	9	2,36	2,69
$\text{N}$	14	3,69	—
$\text{Cl}_2$	71	18,64	18,43
$\text{Hg}_2$	202	53,26	53,22
	<hr/>		
	380	100,00.	

Bei einer anderen Gelegenheit entsprachen die Resultate der Analyse genauer der Formel  $3 \text{ Hg Cl} + \text{C}_{14} \text{ H}_9 \text{ N}$ , und es wurden auch zwischen beiden liegende Resultate erhalten; allein da diese verschiedenen Verbindungen zur Reinigung der Basis nicht dienlich erschienen, so verfolgte ich den Gegenstand nicht weiter. Ich versuchte die Trennung des Lutidins von den übrigen Basen auch durch die Bildung von anderen Salzen, allein ich fand keine, die meinem Zwecke entsprachen, da alle sehr leicht löslich waren. Die einzige Ausnahme hiervon machte das Salz der Kohlenstickstoffsäure, welches in schönen, langen gelben Nadeln krystallisirt, allein diese Eigenschaft besitzen leider auch die Salze dieser Säure mit allen übrigen Basen.

Aus allen bisherigen Versuchen geht die Existenz zweier Basen, des Pyridins und des Lutidins, hervor, obgleich es bis jetzt nicht gelungen ist, diese Basen selbst in genügender Reinheit darzustellen. Ich glaube übrigens, daß die Platinsalze, wegen ihrer größeren Beständigkeit und der Leichtigkeit und Regelmäßigkeit, mit welcher sie krystallisiren, die Mittel zur Reinigung derselben in die Hand geben werden, allein ich wurde bis jetzt durch die außerordentliche Menge von Platin, welche dazu erforderlich seyn würde, abgehalten, diese Methode in größerem Malsstabe zu versuchen.

Es scheint hiernach, als wenn das Dippel'sche Oel zwei Reihen von Basen enthalte, von denen die einen dem Ammoniak homolog sind, während die anderen diesem Oel eigenthümlich und unter sich homolog sind. Letztere sind merkwürdig durch ihre Isomerie mit der Reihe, von welcher das Anilin den Typus bildet. Wir haben nämlich :

Pyridin	$\text{C}_{10} \text{ H}_8 \text{ N}$ ,	
Picolin	$\text{C}_{12} \text{ H}_7 \text{ N}$	Anilin,
Lutidin	$\text{C}_{14} \text{ H}_9 \text{ N}$	Toluidin,

und es ist wahrscheinlich, daß die in dem Dippel'schen Oele vorkommende Reihe hiermit nicht geschlossen ist, da ich ge-

funden habe, dafs die Basen mit höheren Siedepunkten in ihren Platinsalzen eine constante Abnahme des Procentgehaltes an Platin bemerken lassen. Es ist bei dem gegenwärtigen Stande der Untersuchung nicht möglich, sich eine Ansicht über die Constitution und die Beziehungen dieser letztern *isohomologen* Reihen zu einander zu bilden; die zunächst liegende Erklärung würde vielleicht die seyn, dafs man annehmen könnte, die neuen Basen seyen Imid- oder Nitrilbasen, wodurch der Unterschied derselben von denen der Anilinreihe, welche wir als Amidbasen kennen, verständlich würde. Sollten sie zu einer von diesen Reihen gehören, so unterscheiden sie sich jedenfalls wesentlich von den bis jetzt dargestellten, welche ausnehmend unbeständig sind und durch sehr schwache Verwandtschaften zersetzt werden, während das Picolin und die ihm verwandten Basen im Gegentheil sehr beständig sind und selbst der Einwirkung der Salpetersäure widerstehen. Ich will übrigens in die Discussion dieser Punkte jetzt nicht eingehen, sondern dieselbe einem späteren Theile dieser Arbeit vorbehalten.

*Pyrrolbasen.* Ich habe bereits am Anfange dieser Abhandlung einer Reihe von Basen Erwähnung gethan, welche von der sauren Flüssigkeit, die die übrigen gebunden hält, durch Destillation entfernt werden können, und denen ich vorläufig den Namen der Pyrrolbasen gegeben habe. Sie werden in der Form eines, im Augenblicke der Destillation farblosen und durchsichtigen Oeles erhalten, welches aber schnell, zuerst eine röthliche, dann eine rothbraune und zuletzt eine fast schwarze Farbe annimmt, und ihre Mischung giebt mit Salzsäure und einem Fichtenspan die purpurrothe Farbe, welche Runge als die charakteristische Reaction des Pyrrols beschreibt. Ich glaubte in der That diese Substanz, welche mir bei meinen früheren Versuchen entgangen war, endlich erhalten zu haben, allein ich fand bald, dafs ich nur eine Mischung verschiedener anderer Basen vor mir hatte. Bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer

begann die Masse bei 100° zu sieden und die Temperatur stieg allmählig über 188°. Während der Dauer der Destillation wurden jedesmal, nachdem die Temperatur um 5,5° gestiegen war, ziemlich große Portionen weggenommen, von denen die zwischen 138 und 154° die übrigen entschieden an Volum übertrafen. Alle diese Oele waren Basen mit einem eigenthümlichen und widrigen Geruch, welcher mit dem der in die Picolinreihe gehörigen Basen nichts gemein hatte und auch unangenehmer war. Sie färbten sich alle beim Stehen, obwohl langsamer als das rohe Oel. Alle diese Substanzen lösen sich leicht in kleinen Quantitäten von Salzsäure und geben mit Platinchlorid einen Niederschlag, der anfangs gelb ist, sich aber rasch in eine schwarze Masse verwandelt. In einem Ueberschuß von Säure gelöst und damit erhitzt zeigen sie eine merkwürdige Reaction; es erscheinen nämlich bei einer gewissen Temperatur rothe Flocken in der Lösung, die so zahlreich und voluminös sind, daß man das Gefäß umkehren kann, ohne daß etwas herausfließt. Dieselbe Veränderung findet, obwohl langsamer, in der Kälte Statt, und die abgeschiedene Substanz besitzt dann eine blasse Orangefarbe, die beim Stehen an der Luft oder beim Kochen dunkler wird. Auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, bildet diese Substanz eine rothbraune, sehr leichte und poröse Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, Säuren oder Alkalien, aber löslich in Alkohol, und die Lösung hinterläßt beim Verdampfen einen dunkeln harzigen Rückstand. Unterwirft man sie der trocknen Destillation, so bleibt eine voluminöse Kohle zurück, während ein äußerst widriges Oel übergeht.

Das saure Filtrat dieser Substanz entwickelt bei dem Uebersättigen mit einem Alkali den Geruch der Picolinbasen.

Hieraus scheint hervorzugehen, daß diese Pyrrolbasen aus einer Paarung der Basen der Picolinreihe mit einem Stoffe entstehen, welcher die erwähnte rothe Substanz liefert. Ich habe die Untersuchung dieser Basen bis jetzt noch nicht weiter fort-

gesetzt, werde aber das Resultat derselben in einer späteren Abhandlung mittheilen.

*Die nicht basischen Bestandtheile des Knochenöls.* Mit der Untersuchung dieses Theiles der bei der Destillation des Knochenöls gewonnenen Producte habe ich mich bis jetzt noch nicht ausführlicher beschäftigt. Ich fand indessen, daß der flüchtigste Theil des Oeles, wenn er nach Abscheidung der Basen wiederholt rectificirt wird, einen weniger unangenehmen Geruch annimmt und zuletzt eine Substanz liefert, die bei der Behandlung mit Salpetersäure und dann mit Schwefelammonium, die Reaction des Anilins giebt, was auf die Gegenwart von Benzin in dem Oele hindeutet. Es wird daher wahrscheinlich, daß diese Reihe homologer Kohlenwasserstoffe einen Bestandtheil des Oeles ausmache; allein können sie das Oel nicht bilden, da ich fand, daß bei längerem Kochen desselben mit Kali eine Ammoniakentwicklung, und wenn man die kalihaltige Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, ein Geruch nach Buttersäure oder irgend einer andern fetten Säure auftritt. Es läßt sich hieraus der Schluß ziehen, daß das Oel auch die Nitrile dieser Säuren enthalten müsse.

---

## Ueber einige Salze und Zersetzungsproducte der Komensäure;

von *Henry How.*

Assistenten am Laboratorium des Dr. Anderson in Edinburgh.

(Aus Edinb. Phil. Trans., Vol. XX, part 2 mitgetheilt.)

---

Unsere Kenntnifs der organischen Säuren hat mit der Kenntnifs anderer Theile der organischen Chemie in den letzten Jahren kaum gleichen Schritt halten können. Die Entwicklung