dass diese aber sehr bald ihren Vegetationsprocess vollendet, und dann keine Wirkung mehr äussert, wie sich das bei den concentrirten Flüssigkeiten deutlich zeigt.

XLII.

Beiträge zur Kenntniss der Eiweiss- substanzen.

Von

A. Froehde,

Oberlehrer in Berlin.

I. Die Oxydationsproducte des Legumins.

Bei der Untersuchung der Oxydationsproducte der eiweissartigen Körper ist man von sehr verschiedenen Gesichtspuncten ausgegangen.

Nachdem Persoz*) durch Destillation des Leims mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure, Blausäure neben Kohlensäure, Ammoniak und einem ölartigen Stoffe erhalten und Marchand**) das Auftreten der Blausäure bestätigt, sowie Ameisensäure und ausserdem unvermuthet Benzoësäure und Bittermandelöl gefunden hatte, wurde diese Untersuchung nochmals von Schlieper***) mit der Absicht unternommen, die Angaben beider Chemiker zu prüfen und gab zur Entdeckung des Valeronitrils und des sogenannten Valeracetonitrils, *dessen Hauptbestandtheil*, wie ich zeigen werde, *Acetonitril ist*, Veranlassung. Später, als gegen die Proteïntheorie Mulder's begründete Zweifel erhoben wurden, untersuchte Guckelberger†) die Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseïns, sowie

*) *Compt. rend. de l'Acad. XIII, 144.*

**) *Dies. Journ. XXXV, 305.*

***) *Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 1 ff.*

†) *Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIV, 39 ff.*

nochmals des Leims unter dem Einfluss von Sauerstoff, um vielleicht durch dieselben ähnlich wie beim Salicin und Amygdalin zu einem klaren Begriffe von der Zusammensetzung und *Ursache* der Verschiedenheiten dieser Substanzen zu gelangen. Es glückte ihm, durch Anwendung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure aus den Blutbildern und dem Leim mehrere Aldehyde und einen Körper zu gewinnen, den er als das problematische Aldehyd der Propionsäure hinstellte.

Keller*) unternahm die Untersuchung der Oxydationsproducte des *Klebers* durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, um die Identität der eiweissartigen Thier- und Pflanzenstoffe auch in den Zersetzungsproducten durch Oxydation zu bestätigen und fand, dass der gleichen elementaren Zusammensetzung des Klebers und des Fibrins durch eine fast vollständige Gleichheit der Zersetzungsproducte entspräche.

Endlich zeigte Städeler**) veranlasst durch die Versuche von Bechamp***), welcher durch Oxydation von Albumin, Fibrin und Leim durch übermangansaures Kali unter Zusatz von Schwefelsäure Harnstoff gefunden haben wollte, dass hierbei nicht eine Spur Harnstoff, dagegen viel Benzoësäure neben Ameisen- und Essigsäure auftritt. Die angeführten Arbeiten sind weder vollständig noch abgeschlossen; einerseits erstreckt sich die Untersuchung nicht auf die Oxydationsproducte des Legumins und des Pflanzenalbumins, andererseits ermangelt die Entdeckung des Valeracetonitrils durch Schlieper und des Propionaldehyds durch Guckelberger†), — zweier Körper, von denen der erstere in seiner Zusammensetzung, der andere in seinen chemischen Eigenschaften bedeutend von den Verbindungen, denen er eingereiht ist, abweicht, noch der Bestätigung, und ausserdem suchen die Angaben beider Chemiker, dass unter den erkannten Körpern, ein in seiner

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXII, 24.

**) Dies. Journ. LXXII, 251.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 247.

†) Vergl. den Anhang.

Zusammensetzung noch nicht untersuchtes, unbekanntes, nach Zimmtöl riechendes, schweres Oel aufträte, ihre Erledigung.

Hierzu kommt noch ein doppeltes praktisches Interesse.

Wenn unter der Einwirkung des Sauerstoffs auf die Albuminate namentlich auf das Casein Benzoësäure in grosser Menge abgeschieden wird, wie diess behauptet wird, so ist die Oxydation des Legumins, desjenigen eiweissartigen Stoffes, der in den Saamen gewisser Pflanzen sich in grösserer Menge angehäuft findet, vielleicht eine ergiebige, *nicht zu kostspielige Quelle* zur Darstellung der Benzoësäure.

Und zweitens führen die Untersuchungen über Fettbildung*) zu dem Schlusse, dass die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Nahrungsmittel nicht nur die Bildung des Muskelgewebes fördern, sondern auch zur Entwicklung des *Fettgewebes* beitragen, so ist die Oxydation, die im Blute mit den Eiweisssubstanzen durch den beim Athmen aufgenommenen Sauerstoff vor sich gehen muss, ohne Zweifel analog der künstlichen Umwandlung der Blutbilder in Fettsäuren durch Zuführung von Sauerstoff und macht die Erscheinung begreiflich, dass flüchtige Fettsäuren in den Excreten (Schweiss etc.) auftreten. Von diesen Gesichtspunkten aus schien mir die Untersuchung der Oxydationsproducte des Legumins nicht überflüssig zu sein.

Die hierzu erforderliche Menge des Legumins wurde

*) Boussingault. *Économie rurale*. Uebersetzt von Gräger. Bd. II, p. 298. „Es scheinen alle über das Mästen der Thiere mitgetheilten Thatsachen darin überein zu stimmen, dass den stickstoffhaltigen Nahrungsstoffen die Fähigkeit zukommt, Fett zu bilden.“ — — „Diese Beobachtungen scheinen durch die Leichtigkeit, mit welcher sich die stickstoffhaltigen Stoffe der Nahrungsmittel in Fettsäuren verwandeln, eine noch grössere Bestätigung zu erhalten. So fand Würtz, dass Eiweiss, auf welches in der Wärme Alkalien einwirken, sowie auch in Folge freiwilliger Zersetzung, die Bildung von Buttersäure veranlasst. Als ich diese Versuche wiederholte, erhielt ich in der That *eine flüchtige Säure*, deren *Geruch die grösste Aehnlichkeit mit dem der Buttersäure besass*.“

aus Linsen dargestellt. Da das übliche Verfahren zu zeitraubend und ermüdend ist, so habe ich die Substanz in gepulvertem Zustande angewandt. Man schüttet in lauwarmes Wasser unter fortwährendem Umrühren nach und nach so viel Linsenmehl, dass das Ganze eine nicht zu dicke Flüssigkeit bildet, wirft auf Leinwand und filtrirt unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. Aus dem Filtrat fällt das Legumin durch verdünnte Essigsäure als weisser schillernder Niederschlag, der sich nach einiger Zeit absetzt. Die darüberstehende gelbe Flüssigkeit lässt sich decantiren und enthält nur noch eine geringe Menge in bräunlichen Flocken niederfallendes Legumin. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit heissem Wasser erschöpft, mit Alkohol gewaschen und zuletzt, um alles Fett zu entfernen mit Aether digerirt. Um das Legumin rein von Alkohol und Aether zu erhalten, muss der Niederschlag wieder gelöst und mit Essigsäure (für diese Untersuchung mit verdünnter Schwefelsäure) gefällt werden. Getrocknet zeigte das so erhaltene Legumin eine gelblichbraune Farbe, war zerbrechlich und von hornartigem Aussehn. Auf diese Weise wurden 10 Pfund Linsenmehl behandelt und ungefähr 2 Pfund getrocknetes, jedoch noch nicht vollständig von Wasser befreites Legumin erhalten.

Das Verhalten desselben gegen Kohlensäure scheint mir noch der Erwähnung werth. Als durch in Ammoniak gelöstes und filtrirtes Legumin ein Strom von Kohlensäure geleitet wurde, so blieb die Lösung zwar anfangs klar, aber nach längerem Hindurchleiten entstand eine Trübung und zuletzt fielen Flocken von Legumin nieder, die sich aber durch Verflüchtigen der Kohlensäure beim Filtriren wieder lösten.

Schwefelsäure und saures chromsaures Kali wandten Persoz und Schlieper in dem versuchsweise gefundenen Verhältniss von 15 : 8 und Guckelberger von 3 : 2 an; offenbar ist das Aequivalent-Verhältniss das zweckmässigste, wenn also alle Schwefelsäure dazu dient, nach dem Freiwerden des Sauerstoffs ein neutrales Salz ($\text{KO}, \text{SO}_3, + \text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$) zu bilden, mit andern Worten, wenn die

Menge des angewandten Chromsalzes sich zu der des Schwefelsäurehydrats wie 1 : 1,319 oder 3 : 4 verhält*).

Das Legumin wurde in einer abgewogenen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit der Auflösung des erforderlichen Chromsalzes in 10 Theilen Wasser versetzt und nach und nach destillirt. Sobald die Oxydation aufhörte, was sich durch das Verschwinden des aromatischen Geruchs zu erkennen gab, wurde wieder von neuem Chromsalzlösung zugesetzt. Beim Erhitzen der Mischung fand nur ein schwaches Aufschäumen statt; das Ende der Operation gab sich ebenfalls durch Aufschäumen zu erkennen, ohne dass sich schweflige Säure entwickelte. Der Rückstand der Destillation erstarrte beim Erkalten zu einem Magma und gab in Wasser gelöst, beim Verdunsten sehr schöne Alaunkrystalle. Durch Einwirkung von Kali auf einen Theil des Rückstandes gaben sich nur Spuren von Ammoniak zu erkennen.

Das Destillat reagirte sauer, besass einen Blausäure und Bittermandelöl ähnlichen Geruch und enthielt eine Menge graulich-weißer Flocken, welche darin herumschwammen. Besonders reich daran zeigte sich die Flüssigkeit, welche am Ende der Operation überdestillirte. Blausäure konnte darin in ziemlicher Menge nachgewiesen werden, indem durch Eisenoxydoxydullösung nach der bekannten Weise der charakteristische blaue Niederschlag entstand. Eine Aldehydreaction liess sich weder mit Kalilauge noch mit salpetersaurem Silberoxyd entdecken, nachdem das entstandene Cyansilber abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt war.

Zur Entfernung der Blausäure wurde das Destillat mit rothem Quecksilberoxyd geschüttelt und darüber rectificirt, so dass die Blausäure sich mit dem Quecksilberoxyd zu Cyanquecksilber zersetzen musste. Eine unbedeutende Menge von Ameisensäure gab sich dadurch zu erkennen, dass nicht lange vor dem Sieden eine reichliche Gasentwicklung bemerkbar wurde; die Ameisensäure zersetzte

*) Bei 75 procentiger Säure wie 4 : 7 = 8 : 14, was ziemlich mit den obigen Verhältnissen übereinstimmt.

sich und in der Vorlage schieden sich kleine graue Kügelchen ab, die sich herausgenommen vereinigten und Quecksilber waren.

Der erste Theil des Destillats besass den aromatischen, ätherartigen Geruch in höherem Grade als die ursprüngliche Flüssigkeit, war von brennendem Geschmack und wurde besonders aufgefangen. Als der aromatische Geruch des Destillats aufhörte, wurde die Vorlage gewechselt. Die nun übergehende zweite Flüssigkeit reagirte sauer, roch nach den flüchtigen Fettsäuren, es schwammen darin weissliche Flocken herum, deren Menge am Ende der Destillation zunahm; die Oberfläche war mit einer dünnen Oelschicht von stechendem Geruch bedeckt.

Die flüchtigen Säuren.

Dieser zweite Theil des Destillats wurde mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich eine flockige Substanz abschied, welche auf ein schwerlösliches Natronsalz hindeutete. Bei der Vermischung der syropdicken Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich eine beträchtliche Menge eines glänzenden, krystallinischen Körpers ab, der sich durch Filtration von der Flüssigkeit trennen liess. Diese Krystalle lösten sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, ebenso in Alkohol und Aether; die Lösung liess beim Erkalten zahlreiche, feine seidenglänzende, geruch- und farblose, strahlig gruppirte Nadeln fallen. Beim Erhitzen sublimirten die Krystalle und verbreiteten stärker erhitzt weisse, stechende, zum Husten reizende Dämpfe. Diess sind die Eigenschaften der *Benzoësäure*.

0,442 des krystallisirten Silbersalzes lieferten 0,208 Ag
= 47,06 p.C.

Benzoësaures Silberoxyd erfordert:

		Gefunden.
Ag	= 47,11	47,06
Säure	= 52,89	—
	<u>100,00</u>	

Die von Jer Benzoësäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde destillirt, wobei Schwefelsäure und schwefelsaures Natron

zurückblieben, das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, im Wasserbade bis zur Bildung eines Krystallhäutchens abgedampft und der Krystallisation überlassen, um etwa vorhandenes essigsaures Natron zu entfernen. Zuerst setzten sich amorphe, später blumenkohllartige, krystallinische Massen ab, die an der Luft äusserst leicht zerflossen, dagegen gelang es nicht, auf diese Weise charakteristische Krystalle von essigsaurem Natron zu erhalten. Es wurde desshalb die ganze Masse gelöst und filtrirt, wobei auf dem Filtrum eine graue flockige Substanz zurückblieb, deren Menge nicht ausreichte, deutliche Reactionen zu geben. Aber auch diessmal zeigten sich beim Verdunsten keine deutlichen Krystalle, deren Form hätte essigsaures Natron erkennen lassen. Wohl aber bildete sich jene krystallinische blumenkohllartige Masse wieder, die sich deutlich von den übrigen Natronsalzen unterschied und so abgrenzte, dass sie herausgenommen und besonders untersucht werden konnte, während die Mutterlauge beim weitem Verdunsten zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrte.

Aus der blumenkohllartigen Masse schieden sich durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ölige Tropfen ab, die anfangs auf der Flüssigkeit schwammen, sich aber später darin wieder lösten und einen starken Geruch nach *Baldrian-* und *Buttersäure* besaßen. Das mit Barythydrat genau neutralisirt und von kohlensaurem Baryt befreite Destillat zeigte beim Verdunsten zwei deutlich verschiedene Salze. Zuerst krystallisirten grosse durchsichtige, glänzende, leicht zerreibliche rhombische Blättchen, die durch Umkrystallisiren von der Mutterlauge befreit wurden.

$$\begin{aligned} 0,402 \text{ gaben} &= 0,279 \text{ BaO} \cdot \text{SO}_3 \\ &= 0,1838 \text{ BaO} \\ &= 45,72 \text{ p.C.,} \end{aligned}$$

dem Barytgehalt des *valeriansauren* Baryts (45,16 p.C.) nahezu entsprechend.

In der Mutterlauge bildeten sich Krystalle eines zweiten Barytsalzes, die anfangs noch mit *valeriansaurem* Baryt gemengt waren. Die zuletzt erhaltenen Krystalle, durch Umkrystallisiren vollkommen gereinigt, bildeten abgeplat-

tete durchsichtige Prismen von der Form des buttersauren Baryts und gaben mit schwefelsaurem Silberoxyd einen weissen fettglänzenden Niederschlag, der sich schwer löste und durch heisses Wasser von schwefelsaurem Baryt getrennt wurde.

0,195 lieferten 0,108 Ag = 55,33. p.C.

Diess entspricht der Zusammensetzung des buttersauren Silberoxyds, welches enthält:

		Gefunden.
Ag	= 55,38	55,33
Säure	= 44,62	—
	<u>100,00</u>	

Die übrigen Natronsalze, aus denen das valeriansaure und buttersaure Natron entfernt waren, wurden zur Trockniss abgedampft und in einem cylindrischen Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um noch vorhandene schwerlösliche Säuren zu entfernen; es schieden sich wieder glänzende Krystalle von *Benzoësäure* ab, deren Fällung also bei der ersten Abscheidung nicht ganz gelungen war. Nach Entfernung der Benzoësäure durch Filtration wurde das Filtrat destillirt, wobei die Schwefelsäure zurückblieb, mit kohlsaurem Natron gesättigt und zur Syrupsconsistenz abgedampft. Nachdem sich einige Krystalle von kohlsaurem Natron abgesetzt hatten, krystallisirte in schiefen rhombischen Säulen eine reichliche Menge eines Salzes, welches alle Eigenschaften des *essigsauen* Natrons besass. Die Krystalle hatten nämlich einen salzig bitter-süssen Geschmack, schmolzen bei 100° in ihrem Krystallwasser und verloren dasselbe vollständig.

0,765 des umkrystallisirten Salzes verloren bei 100° 0,306 an Gewicht = 40,0 p.C. und lieferten 0,292 NaO.CO₂ = 22,35 p.C. NaO.

0,745 verloren 0,297 an Gewicht = 39,87 p.C.

0,486 des entwässerten Salzes gaben 0,423 NaO.SO₃ = 37,78 p.C. NaO.

NaO.C₄H₃O₃ + 6HO enthält:

		Gefunden.	
		I.	II.
Wasser	39,61	40,00	39,87
NaO	22,90	22,35	—
Säure	37,49	—	—
	<u>100,00</u>		

Wasserfreies essigsaures Natron enthält:

		Gefunden.
Natron	37,75	37,78
Essigsäure	62,25	—
	<u>100,00</u>	

Die Mutterlauge liess sich durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in einem cylindrischen Standglase in zwei Schichten scheiden, in eine ölige, welche die schwer löslichen Säuren enthielt und in eine wässrige, stark sauer riechende schwerere Schicht, auf der die ölige schwamm. Die letztere Flüssigkeit, von den ölartigen Säuren durch eine Pipette vorsichtig befreit, vom Geruch der Essigsäure, die ausser dieser nur noch Propionsäure enthalten konnte, wurde durch Destillation von der Schwefelsäure befreit, das Destillat in drei gleiche Theile getheilt, ein Theil genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die flüchtigere Säure abdestillirt.

Das Natronsalz, welches in der Retorte zurückgeblieben war, gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen krystallinischen Niederschlag, der durch die Analyse sich als essigsaures Silberoxyd zu erkennen gab.

0,1525 lieferten = 0,0980 Ag = 64,26 p.C., während es nach der Rechnung 64,65 p.C. sein müssen.

Das Destillat besass einen sauren, eigenthümlich stechenden Geruch und hinterliess zur Hälfte gesättigt beim Abdestilliren einen Rückstand, der in das Silbersalz verwandelt, 61,70 p.C. Ag lieferte (0,329 = 0,204 Ag), also ein Gemisch von essigsaurem Silberoxyd und dem Silbersalz einer Säure von höherem Atomgewicht (*Propionsäure*) war. Um diese bestimmt nachzuweisen, wurde das Destillat durch Ammoniak genau neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag schwärzte sich im Lichte, schmolz schon bei gelindem Erhitzen und zersetzte sich unter Verbreitung saurer Dämpfe ganz geräuschlos. Er löste sich in heissem Wasser nicht ganz, hinterliess einen Rückstand von zersetztem Salze; aus der Lösung setzten sich beim Erkalten und Verdunsten über Schwefelsäure eigenthümliche krystallinische Warzen ab;

die mit keinem der bisher erhaltenen Silbersalze Aehnlichkeit zeigten.

Bei der Verbrennung in Sauerstoff gaben:

$$0,2505 = 0,1826 \text{ CO}_2 = 19,87 \text{ p.C.}$$

$$= 0,0707 \text{ HO} = 3,13 \text{ „}$$

$$= 0,2975 \text{ Ag} = 59,37 \text{ „}$$

Propionsaures Silberoxyd enthält:

C	19,88
H	2,76
AgO	59,06
O	17,70
	<hr/> 100,00

Die ölige Substanz liess mit Wasser versetzt, um die Schwefelsäure zu entfernen, noch wenige glänzende krystallinische Flocken fallen, welche zu Boden sanken und Benzoësäure waren.

0,1053 gaben beim Verbrennen 0,1495 Ag = 47,01 p.C.; die Rechnung verlangt für benzoësaures Silberoxyd 47,11 Ag.

Aus der zurückbleibenden öligen Fettsäure, die den starken, widrig stechenden, schweissähnlichen, von dem der Baldrian- und Buttersäure gänzlich verschiedenen Geruch der Capronsäure hatte, konnten durch Füllen mit salpetersaurem Silberoxyd nach vorher gegangener Neutralisation mit Ammoniak selbst beim mehrmaligen Auflösen des Niederschlags keine Krystalle erhalten werden.

0,2389 Grm. des Niederschlags gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

$$0,292 \text{ CO}_2 = \text{C } 33,33 \text{ p.C.}$$

$$0,116 \text{ HO} = \text{H } 5,39 \text{ „}$$

$$0,2106 \text{ lieferten } 0,101 \text{ Ag} = 47,99 \text{ p.C.}$$

Die Rechnung ergiebt in 100 Th. für

caprons. Silberoxyd. capryls. Silberoxyd.

C	32,29	38,25
H	4,93	5,97
O	14,35	12,75
Ag	48,43	43,03
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die Analyse zeigt also *Capronsäure* an, die mit einer Säure von höherem Atomgewicht, *Caprylsäure*, wie sich aus nachfolgender Untersuchung ergiebt, vermenget war und die Oelschicht, die auf dem rectificirten Destillate be-

merkt wurde, rührte demnach von dieser in Wasser schwer löslichen Säure her.

Bei der Rectification des ursprünglichen Destillats über Quecksilberoxyd blieb ein graugelblicher Rückstand eines Quecksilbersalzes zurück, der gelinde erwärmt einen eigenthümlichen, an feuchte Pilze erinnernden Geruch entwickelte. Da derselbe durch Schlämmen nicht ganz rein von unzersetzt gebliebenem Quecksilberoxyd erhalten werden konnte, auch eine geringe Verunreinigung durch Chromoxyd und Schwefelsäure zeigte und überdiess die Quecksilberverbindungen der schwerflüchtigen Fettsäuren nicht hinlänglich bekannt sind, so liess sich aus den Analysen kein sicherer Schluss auf die Natur des organischen Körpers machen, der in die Verbindung mit Quecksilberoxydoxydul eingegangen war. Es blieb daher nichts weiter übrig, als aus der noch vorhandenen Substanz mit verdünnter Schwefelsäure die Säure abzudestilliren. Beim Erhitzen bildete sich auf dem Gemisch eine dünne Oelschicht, die überging und in der Vorlage zu einer flockigen Masse erstarrte, die schon deshalb keine Benzoësäure sein konnte, weil sie auf dem Destillat schwamm. Die angeführten Eigenschaften sprechen für *Caprylsäure*, leider ging die geringe Menge derselben für die Elementaranalyse verloren. Es ist daher wahrscheinlich, dass ein Theil der flockigen Substanz, die im Destillat herum schwamm, Caprylsäure und das zuerst beim Abdampfen niederfallende Natronsalz caprylsaures Natron war.

Von Säuren wurden also erhalten aus der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$: *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure*, *Capronsäure* und *Caprylsäure*(?); aus der Reihe $C_nH_{n-8}O_4$ *Benzoësäure**); die Cyanwasserstoffsäure gehört einer dritten Reihe an, den Nitrilen.

Die Menge der Benzoësäure betrug auf die angewandten 480 Grm., trocknes Legumin 1,75 Grm., jedoch

*) Auf diese Weise erhält man sehr reine Säure. Wollte man auf diesem Wege Benzoësäure gewinnen, so liessen sich die Nebenproducte (Buttersäure z. B. zur Fabrikation von Butteräther vorthellhaft benutzen.

dürfte ihre Menge bis auf 2 Grm. steigen, da Verluste nicht zu vermeiden waren; diess giebt in 1000 Theilen 3,7 bis 4,0 Theile.

A n h a n g.

Ueber den von Guckelberger als das problematische Aldehyd der Propionsäure beschriebenen Körper.

Der als das Aldehyd der Propionsäure hingestellte Körper von der Formel, $C_6H_6O_2$, zeigt in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften so bedeutende Abweichungen von den Aldehyden, dass es höchst gewagt erscheint, ihn diesen einzureihen. Er scheint *Acetal* zu sein. Wenigstens sind seine Eigenschaften und selbst seine Zusammensetzung dieser Annahme nicht gerade entgegen, wie aus folgender vergleichender Zusammenstellung beider Körper hervorgeht.

Acetal, $O_{12}H_{14}O_4 = 2C_4H_5O.C_4H_4O_2$, farblose, ätherartige Flüssigkeit von eigenthümlichen angenehmen Geruch, hat bei 22° C. das specifische Gewicht 0,821.

Dampfdichte 4,14 (von 4,07 bis 4,24), in Wasser ziemlich leicht löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, wird durch Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung abgeschieden, wird durch Kalihydrat und Kalilauge unter Luftabschluss nicht verändert.

Problematisches Propionsäurealdehyd, $C_6H_6O_2$, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmen ätherartigem Geruch, hat bei 15° C. das specifische Gewicht von 0,79.

Dampfdichte für die Formel, $C_6H_6O_2$, 2,11, also für die doppelte Formel: $C_{12}H_{12}O_4$, 4,22, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, lässt sich durch Chlorcalcium entwässern.

Kalilauge bewirkt keine sichtlich wahrnehmbare Veränderung.

Acetal. Eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wirkt selbst beim Erwärmen nicht zersetzend darauf ein. Bei Berührung mit Platinschwarz geht es bald in Aldehyd und zuletzt in Essigsäure über.

Berechnete Zusammensetzung in 100 Theilen.		
C ₁₂	72	61,02
C ₁₄	14	11,86
O ₄	32	27,12
	118	100,00

Problematisches Aldehyd der Propionsäure, es reducirt salpetersaures Silberoxyd *nicht*.

In Berührung mit Platinschwarz geht es *ziemlich rasch* in eine Säure über.

Für die Formel, C₆H₆O₂,

in 100 Theilen.		
C ₆	36	62,07
H ₆	6	10,34
O ₂	16	27,59
	58	

Gefunden von					
Guckelberger ^{*)} .				Keller ^{**)} .	
1.	2.	3.	4.	I.	II.
C 61,96	61,84	62,03	62,33	59,00	58,81
H 10,42	10,37	10,48	10,79	10,30	10,01
O 27,62	27,79	27,29	26,88	—	—

Man sieht, wie sehr Eigenschaften und Zusammensetzung des Acetals und des von Guckelberger als Aldehyd der Metacetonsäure beschriebenen Körpers übereinstimmen, wie es nur immer für einen Körper sein kann, der, wie aus seiner Darstellung hervorgeht, mit Acetaldehyd und Buttersäurealdehyd verunreinigt sein muss. Diess zeigt namentlich der Siedepunct, der bei der Rectification von 50—70° stieg, und dann die Analysen, indem Keller die oben angeführte, etwas abweichende Zusammensetzung fand. Das Auftreten des Acetals unter den Oxydationsproducten der Eiweisssubstanzen durch Manganhyperoxyd wäre leicht erklärlich, da ja Aldehyd und Essigsäure sich dabei in verhältnissmässig grosser Menge auffinden lassen.

Das Propionsäurealdehyd wäre demnach noch immer nicht bekannt.

^{*)} u. ^{**) a. a. O.}

(Fortsetzung folgt.)