Ueber die Zusammensetzung einiger organischer Substanzen

V O N

Blanchet und Sell

Gesetzmäßige in den Verbindungsverhältnissen organischer Körper ist in der neueren Zeit der ausschließliche Gegenstand der Arbeiten der Chemiker geworden. Die Entdeckung ternärer Verbindungen, welche ohne Veränderung in ihrer Natur sich mit Sauerstoff, Wasserstoff, den Salzbildern etc. zu vereinigen vermögen, hat die Existenz von organischen Radikalen außer allen Zweifel gestellt; hervorgegangen aus dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft gibt diese Entdeckung den ersten Anhaltspunkt zur Vermuthung einer Reihe analoger Verbindungen und somit zur streng wissenschaftlichen Entwicklung der organischen Chemie ab. Die Grundlage eines wahren Systems der Chemie beruht auf einer genauen Kenntniß der Zusammensetzung organischer Verbindungen, im Verhältniß zu der großen Anzahl organischer Körper, die als eigenthümlich charakterisirt sind, ist aber nur von einer kleinen Anzahl die Zusammensetzung nicht mehr zweifelhaft, die bei weitem größere Anzahl ist noch nicht untersucht, und bei denen, welche der Analyse unterworfen sind, widersprechen sich die Angaben so, daß man sie nur mit Scheu oder Mißtrauen in den Kreis der Calculs hineinzuziehen wagt. Die organische Analyse hat sich seit der Zeit, wo sie von Gay-Lussac und Thenard geschaffen worden ist, ausnehmend vereinfacht, wenn auch der Grundsatz, worauf sie sich stützt, der nemliche geblieben ist, so haben sich doch die Methode und die

Apparate verändert; sie hat in der neueren Zeit eine solche Form angenommen, daß mit Sorgfalt, und einiger Uebung sie in jeder Hand immer die nehmlichen Resultate giebt. Früher lieferten verschiedene Methoden verschiedene Resultate, aber jetzt gesichert vor Fehlern, über welche der Experimentator nicht immer Herr war, scheint sich die Schwierigkeit, die wahre Zusammensetzung der organischen Körper anzumitteln, nur auf die Hindernisse zu beschränken, welche man immer antrifft, wenn man einen Körper frei von andern darzustellen sucht. Die Fehler, welche hierbei die Analyse unrichtig machen können, lassen sich eber mit einiger Aufmerksamkeit veraussehen, denn sie sind in enge Grenzen eingeschlossen. Diese Betrachtungen veranlassen uns, die Resultate einer Arbeit über die Zusammenetzung einiger ätherischen Oele, Harze und sogenannter Campherarten bekannt zu machen; sie führte uns zu Schlüssen, welche wir der Aufmerksamkeit der Chemiker nicht anwerth glauben. Es ermuthigt uns hierbei sowohl das Bewußtseyn gewissenhaft gearbeitet zu haben, als vorzüglich die freundliche Aufmunterung unsers verehrten Lehrers, des Herrn Professor Liebig, dessen Rath und Leitung die nachfolgende Arbeit zum großen Theil dasjenige verdankt, was ihr etwa selbständigen wissenschaftlichen Werth zu geben vermag. —

Die meisten der untersuchten Substanzen haben wir selbst dargestellt und alle Analysen sind abwechselnd von einem jeden besonders angestellt und so oft wiederholt worden, bis die Resultate keine solche Abweichungen mehr zeigten, die auf die Atomverhältnisse Einfluß haben konnten.

Terpenthinöl.

Schon seit längerer Zeit haben viele Chemiker dieses Oel zum Gegenstand ihrer Untersuchung gemacht. Wir heben unter denen, die seine Zusammensetzung zu erforschen suchten, nur Folgende besonders hervor; Houton Labillardière erkannte es zuerst als eine Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff, Saussure erhielt durch seine Analysen beinahe dasselbe Resultat, nahm aber, durch einen geringen Verlust von wenigen Zehnthellen irre geleitet, diesen als Stickstoffgehalt an. R. Herrmann fand das Terpenthinöl zusammengesetzt aus Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Atomverhältniß wie 2 Kohlenstoff zu 3 Wasserstoff. Oppermann machte später seine Untersuchung über dieses Oel bekannt; er analysirte käufliches Terpenthinöl, welches er durch mehrmalige Destillation mit geschmolzenem Chlorcalcium von Wasser zu befreien suchte. Nach den darüber angestellten Analysen betrachtete er es als eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die beträchtliche Menge Sauerstoff (4 Procent), welche Oppermann als Bestandtheil des Oels annimmt, mußte die früher angenommene Ansicht über seine Zusammensetzung ändern und so das, was als festgestellt anerkannt war, wieder in Zweifel ziehen. Die aus seinen Analysen berechnete Atomzahl ist:

Dumas, gestützt auf die Arbeit von Oppermann, betrachtete es als eine dem Aether analoge Verbindung, nämlich bestehend aus einem Atom eines Radikals, was er Camphogen nennt, weil er es als die Basis des gewöhnlichen Camphers betrachtet, mit einem halben Atom Wasser. Seine eigenen Versuche über die Zusammensetzung des Terpenthinöls änderten später diese Voraussetzung, nach welcher das Terpenthinöl den gewöhnlichen Aetherarten entsprechen

würde, und er nimmt nun als Bestandtheile nur Kohlenstoff und Wasserstoff, im Verhältniß der Atome wie 15 : 8 an. Um sich aber den Sauerstoffgehalt, den mehrere Analytiker, wie Ure und Oppermann gefunden haben, erklären zu können, schließt Dumas, daß die verschiedenen Terpenthinölsorten, die im Handel vorkommen, je nach den Pinus-Arten, von denen sie gewonnen werden, in ihrer Zusammensetzung abweichen. So ist nach seiner Ansicht das aus Savoyen und einigen Gegenden der Schweiz erhaltene, genau wie das hypothetische Camphogen zusammengesetzt; das was man in England und Deutschland analysirt hat, würde nach ihm aus einem Atom Camphogen und einem halben Atom Wasser bestehen. Vergl. S. 261. Wir haben uns verschiedene Terpenthinölsorten zu verschaffen gesucht und sie der Analyse unterworfen; die Resultate dieser werden entscheiden in wie weit die so eben, angeführte Meinung begründet ist.

a) Terpenthinöl aus den Vogesen.

Herr Dr. Mougeot aus Bruyères, bekannt durch seine Sammlung von Cryptogamen der Vogesen, hatte die Gefälligkeit, uns Terpenthin aus dieser Gegend mit der Angabe seiner Bereitungsart zu übersenden. Es folgt hier die schriftliche Mittheilung.

Die Rinde der *Abies pectinata* Decand. (*Pinus Picea* S.) bläst sich im Sommer auf, bildet erhabene Stellen, die angefüllt mit Terpenthin mit dem spitzen offenen Ende eines Horns durchstoßen werden. Das an der weiten Oeffnung verschlossene Horn ist sehr bald mit Harz angefüllt, und wird durch Ausfließen dieses gesammelt. Die Bewohner des Landes nennen es durchsichtiges Harz (Poix claire) im Gegensatz zu dem Hartharz, welches sie aus *Abies excelsa* Dec. (*Pinus Abies* L.) erhalten. Beide werden im Sommer gesammelt. — Der auf diese Weise gewonnene Terpenthin ist

weiß, durchsichtig, sehr flüssig, von einem angenehmen, aromatischen Geruch. Er wurde von Caillot analysirt und zusammengesetzt gefunden aus

Flüchtigem Oel	33,5
Verschiedenen Harzen	63,44
Extractivstoff and Bernsteinsäure	0,86
Verlust	2,21

Durch Destillation mit Wasser erhielten wir von den Terpenthin beinahe dieselbe Quantität Oel, die Caillot erhalten hatte. Das Wasser, welches mit Colophonium in dem Destilltrapparat zurückblieb, zeigte keine Reaction auf Pflanzenfarben und gab keinen Niederschlag mit Bleiessig und Eisensalzen. Mit einigen Tropfen kaustischem Ammoniak eingedampft, gab die concentrirtere Flüssigkeit einen geringen weißen Niederschlag mit angeführten Salzen. Caillot, Unverdorben, Sangiorgia halten diesen sauren Rückstand für Bernsteinsäure; Moretti für Essigsäure; Marabelli glaubt, es sey eine Harzsäure. Nach dem Niederschlag den wir erhielten, scheint uns letztere Meinung die richtigere zu seyn. —

Das von dem beschriebenen Terpenthin erhaltene Oel wurde mit einer neuen Quantität Wasser rectificirt und einige Zeit mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gelassen. Es war vollkommen ungefärbt, von einem sehr angenehmen dem Citronenöl ähnlichen Geruch und etwas löslicher in Alcohol als das Terpenthinöl des Handels, mit absolutem Alcohol läßt es sich in allen Verhältnissen mischen. Sein specifisches Gewicht bei 15° C. ist 0,880, sein Siedepunkt 55 Cels.

Analyse 1. 0,348 Oel mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 1,116 Kohlensäure und 0,363 Wasser.

Analyse 2. 0,666 Oel gaben 2,136 Kohlensäure und

0,698 Wasser. Die nach dem Resultat der Analyse berechnete Zusammensetzung würde seyn:

Analyse 1.	Analyse 2.
88,67 Kohlenstoff	88,42 Kohlenstoff
11,40 Wasserstoff	11,64 Wasserstoff
<hr/> 100,07	<hr/> 100,06

b) Templinöl.

Dieses Oel wird in der Schweiz erhalten durch Destillation der Zapfen von *Pinus Mugho?* mit Wasser. So wie es im Handel vorkommt, ist es wenig gefärbt, wohlriechend, dem Geruch der Orangeblüthe nicht unähnlich. Mit Wasser rectificirt erhielten wir es vollkommen ungefärbt und etwas weniger riechend. Um es zu entwässern wurde es mit Chlorcalcium in Berührung gesetzt. Seine Löslichkeit in gewöhnlichem Alcohol ist dieselbe wie die des vorhergehenden Oels, in absolutem löst es sich in allen Verhältnissen. Sein Siedepunkt liegt bei 165° Cels.

Analyse 1. 0,478 Oel gaben 1,520 Kohlensäure und 0,500 Wasser.

Analyse 2. 0,6245 lieferten bei der Verbrennung 1,991 Kohlensäure und 0,656 Wasser.

Den Analysen entspricht folgende Zusammensetzung:

Analyse 1.	Analyse 2.
87,95 Kohlenstoff	88,19 Kohlenstoff
11,62 Wasserstoff	11,67 Wasserstoff
<hr/> 99,57	<hr/> 99,86

c) Häutliches Terpenthinöl.

Das gewöhnliche Terpenthinöl, wie es im Handel vorkommt, ist häufig gelblich gefärbt, von einem unangenehmen empyreumatischen Geruch. Es enthält ein Harz, das durch Oxydation des Oele entstanden, in demselben gelöst ist, und ein Stearopten, welches sich nach Marqneron durch Erkäl-

ten bis zu -27° Cels ausscheiden läßt und schon bei -7° schmilzt. Vollkommen lassen sich beide Stoffe durch Destillation mit Wasser von dem Oele trennen. Es ist in 12 Thln. Alcohol von 33° bei $+10^{\circ}$ Cels. und in allen Verhältnissen in absolutem Alcohol löslich. Das nicht rectificirte Oel siedet nach unserer Beobachtung bei

150° Cels.

nach Despretz 156,8

frisch rectificirt nach Ure bei 152

altes Oel 158

Sein specif. Gewicht ist nach Saussure 0,86 bei 22° Cels.

— Despretz 0,87 — 10°

— Brisson 0,86 — 31°

Rectificirtes Oel — Guibourt 0,87 — 8°

Wir glauben durch später anzuführende Versuche beweisen zu können, daß das Terpenthinöl aus zwei isomeren Oelen in verschiedenem Verhältnisse zusammengesetzt ist, eine Meinung, die schon früher Thenard ausgesprochen hat.

Um das Oel zur Analyse vollkommen rein zu erhalten, wurde es mehrmals über Aetzkalk destillirt und längere Zeit mit geschmolzenem Chlorkalcium in Berührung gelassen. Es war nach diesem Verfahren vollkommen farblos und hatte zum Theil seinen unangenehmen Geruch verloren.

Analyse 1. 0,394 Oel gaben 1,247 Kohlensäure und 0,402 Wasser.

Analyse 2. 0,477 Oel gaben 1,519 Kohlensäure und 0,497 Wasser.

Aus beiden Analysen die Zusammensetzung des Oels berechnet erhält man für:

Analyse 1.	Analyse 2.
87,56 Kohlenstoff	88,05 Kohlenstoff
11,33 Wasserstoff	11,57 Wasserstoff
<hr/> 98,89	<hr/> 99,62

Die nach den Analysen berechnete Atomformel würde
seyn: die aus den Atomen berechnete Analyse:

10 Atome Kohlenstoff	= 7,64370	88,46 Kohlenstoff
16 Atome Wasserstoff	= 0,99824	11,54 Wasserstoff *)
		<hr/> 100,00

Verhalten dieser verschiedenen Oele zu Jod, Chlor, Salpetersäure
Kalium und Alkalien

Auf die drei beschriebenen Oele übt Jod eine vollkommen gleiche Einwirkung. Sie lösen eine gewisse Quantität auf, wenn man es nach und nach dem Oele hinzufügt; sie verpuffen, wenn viel Jod damit in Berührung kommt. Die Wärme begünstigt das Verpuffen. Weder metallisches Silber noch Stärkmehl zeigt die Gegenwart von Jod in dem Oele an.

Läßt man durch Terpenthinöl trocknes Chlorgas streichen, so entweichen sogleich weisse Dämpfe von salzsaurem Gas. Das Oel wird nach längerer Zeit dickflüssig und muß, um Chlorgas noch ferner durchleiten zu können, erwärmt werden. Bei vielleicht zu starkem Erwärmen hatte sich Kohle ausgeschieden; das Oel erstarrte beim Erkalten zu einer dickflüssigen harzähnlichen Masse. Könnte man durch lange fortgesetztes Hindurchleiten von Chlor und vorsichtiges

*) Vergleichungsweise folgen hier die bis jetzt über das Terpenthinöl angestellten Analysen.

	Houton	Labill.	Saussure.	Hermann.
Kohlenstoff	87,6		87,788	88,88
Wasserstoff	12,3		11,646	11,12
Stickstoff			0,566	
	<hr/> 99,9		<hr/> 100,000	<hr/> 100,00
	Oppermann.		Dumas.	
Kohlenstoff	84,5932		88,4	
Wasserstoff	11,7349		11,6	
Sauerstoff	3,6728			
	<hr/> 100,0000		<hr/> 100,0	

Erwärmen des Oels allen Wasserstoff in Salzsäure umwandeln, so würde ohne Zweifel ein Chlor-Kohlenstoff das Produkt der Zersetzung seyn. Bringt man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche einige Tropfen Oel und setzt diese Vorrichtung der Einwirkung des Sonnenlichts aus, so erhält man ein neues Produkt ohne die geringste Detonation. Die Flasche ist mit weissen Dämpfen von Salzsäure angefüllt, das Oel terpenthinartig, gelb gefärbt, was von ausgeschiedenem Harz herrühren mag. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt, werden bekanntlich alle Terpenthinölsorten mit der größten Heftigkeit zersetzt, daß sie sich durch die erzeugte Wärme von selbst entzünden. Verdünnte Säure zersetzt das Oel in der Weise, daß sich eine harzartige Masse auf der Oberfläche und eine weiße saure flockige Substanz auf dem Boden ausscheidet. Durch ferneres Hinzufügen von verdünnter Säure wird das Harz in Säure umgewandelt — Kalium äufserte auf die von Wasser befreiten Oele nicht die geringste Einwirkung; die oxydirte Oberfläche des Kaliums wurde in dem Oel als braune Flocken abgelöst und es erschien metallisch glänzend.

Aetzkalk mit Terpenthinöl in Berührung, benimmt letzterem seine gelbliche Farbe und zum Theil seinen unangenehmen Geruch. Mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in Berührung färbt sich das Terpenthinöl gelb und zuletzt dunkelbraun, nach einem Monat zeigte sich keine weitere Zersetzung. Hinzugefügtes Wasser brachte in dem Gemische keine Aenderung hervor.

Terpenhincampher.

Wir verdanken diesen Campher der Güte des Herrn Professor Geiger.

Buehner Boissonot, Persot und Cluzel haben zuerst bemerkt, daß Terpenthinöl längere Zeit in einem

Destillirapparate einer Temperatur von $+ 50^{\circ}$ Cels. ausgesetzt, Campher ausscheidet. Derselbe legt sich entweder an dem oberen Theile der Gefäße als Sublimat an oder scheidet sich bei Destillation des so lange erwärmten Oels aus dem Destillate krystallinisch aus. Dieser Campher ist nicht mit dem zu verwechseln, welchen man durch Erkalten des Oels bis zu $- 27^{\circ}$ erhält; dieser besitzt ganz andere Eigenschaften als der durch längeres Erwärmen und Destillation erhaltene; er schmilzt schon bei $- 7^{\circ}$ Cels. Nach Boissonot, Persot und Geiger erhält man diesen Campher nur aus altem mit Wasser rectificirten, niemals aus frischem Oels.

Dieser sogenannte Terpenhincampher krystallisirt in geraden rechtwinklichen oder rhomboidischen, büschelförmig vereinigten Säulen. Es schmilzt bei 150° und verdampft zwischen 150° und 155° , ohne sich zu zersetzen; er ist so leicht sublimirbar wie Benzoessäure. Auf glühenden Kohlen, in der Lichtflamme, verdampft er ohne sich zu entzünden. In 200 kaltem und 22 Theilen kochendem Wasser, in Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist er löslich. Er scheidet sich aus einer Auflösung in erwärmtem Mohnöl beim Erkalten krystallinisch aus. In erwärmtem Terpenhinöl ist er löslich ohne sich beim Erkalten auszuscheiden. Aus der weingeistigen Lösung ist er durch Wasser fällbar. — Die kleine Quantität, in der wir diesen Campher besaßen, erlaubte uns nicht, ihn durch weitere Operationen zu reinigen, weshalb der zur Analyse angewendete nicht vollkommen von anhängendem Oele befreit werden konnte.

0,117 Substanz gaben 0,300 Kohlensäure und 0,018 Wasser. Die Zusammensetzung nach diesem Resultate berechnet, gibt:

70,91 Kohlenstoff
 12,05 Wasserstoff
 17,04 Sauerstoff

100,00

Der Analyse würde folgende Atomformel entsprechen:

Atome:	Die aus den Atomen berechnete. Zusammensetzung ist:
10 Kohlenstoff = 7,6437	70,19 Kohlenstoff
20 Wasserstoff = 1,2460	11,44 Wasserstoff
2 Sauerstoff = 2,0000	18,36 Sauerstoff
	<hr/> 99,99

Betrachtet man diesen Campher in seiner chemischen Zusammensetzung, so wird man sogleich ansehen können, daß derselbe aus einem Atom Terpenthinöl und einem Atom Wasser zusammengesetzt ist.

Wollte man nach dem Resultate der Analyse eine weitere Folgerung ziehen, so würde man darauf geführt werden müssen, daß die Bildung dieses Camphers nur durch Aufnahme von Wasser bedingt wird.

Colophonium.

Um für unsere Untersuchung ein vollkommen reines Produkt zu erhalten, haben wir aus dem Terpentbin der Vogesen das Colophonium selbst ausgeschieden, und damit Versuche angestellt. Der Rückstand, den wir bei der Destillation des selbstbereiteten Terpenthinöls erhielten, wurde längere Zeit mit öfters erneuertem Wasser gekocht, um alles flüchtige Oel davon zu befreien; nachdem aller Geruch verschwunden war, wurde das Colophonium in einen Silbertiegel ausgegossen und ohne Wasser noch einige Zeit gekocht. Es war gelblich gefärbt, sehr durchsichtig und zerreiblich, sehr löslich in Alcohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Aus seiner Lösung in Aether erhielt man es nach Verdamp-

pfen des Aethers vollkommen weiß. In absolutem Alcohol ist es vollkommen löslich, sowie in Salpetersäure (unter Entwicklung von salpetriger Säure) und den verschiedenen Steinölen, die man weiter unten beschrieben findet.

Analyse 1. 0,398 Substanz lieferten 1,512 Kohlensäure und 0,363 Wasser.

Analyse 2. 0,512 Substanz geben 1,468 Kohlensäure und 0,468 Wasser.

Nach beiden Analysen würde das Colophonium zusammengesetzt seyn aus:

Analyse 1.	Analyse 2.
80,04 Kohlenstoff	79,27 Kohlenstoff
10,01 Wasserstoff	10,15 Wasserstoff
9,95 Sauerstoff	10,58 Sauerstoff
<hr/>	<hr/>
100,00	100,00

Die aus den Analysen berechnete Atomformel ist:

Atome:	Die aus den Atomen berechnete Analyse:
10 Kohlenstoff = 7,64370	79,28 Kohlenstoff *)
16 Wasserstoff = 0,99824	10,34 Wasserstoff
1 Sauerstoff = 1,00000	10,37 Sauerstoff
	<hr/>
	99,99

Wie schon oben bemerkt, war das Colophonium, welches wir der Analyse unterwarfen; etwas gelb gefärbt; diese Farbe rührt wohl von einem kleinen Theil durch die Einwirkung der Luft verändertem Harz her; eine Veränderung, der wir nicht vorzubeugen vermochten. Wir erklären uns den unbedeutenden Verlust von Wasserstoff, den wir bei der Analyse erhalten haben, aus dieser Thatsache.

*) Gay-Lussac u. Thenard. Thomson. Ure. Saussure.

Kohlenstoff	75,944	63,24	73,6	77,402
Wasserstoff	10,719	11,64	112,9	9,581
Sauerstoff	13,337	25,12	13,5	13 047

Aus der Analyse und der daraus berechneten Atomformel wird man leicht erschen können, daß die Bildung dieses Colophoniums auf einer Sauerstoffabsorption des Oels beruht. Wir finden es bestehend aus einem Atom Oel und einem Atom Sauerstoff, wie es folgende Formel versinnlichen wird:

Das Colophonium kann demnach als ein Oxyd des Oels betrachtet werden.

Nach Unverdorben ist das Colophonium aus zwei Harzen zusammengesetzt. Das eine ist im kalten Alcohol von 72°, das andere nur in der doppelten Quantität erwärmten Alcohols löslich; letzteres krystallisirt beim Erkalten heraus. Beide bilden mit Alkalien Salze, die vollkommen gleiche Eigenschaften besitzen; beide sind in Schwefelsäure löslich und werden, wenn sie aus dieser Lösung mit Wasser gefällt sind, vollkommen identisch.

So wie wir das Terpenthinöl als eine Verbindung von zwei isomerischen Oelen betrachten können, die mit Chlorwasserstoffsäure zwei unter sich verschiedene Producte bei gleicher chemischer Zusammensetzung bilden, eben so könnte man in dem Colophonium zwei isomerische Harze annehmen, die mit Alcohol ein gleiches verschiedenes Verhalten zeigen.

Salzsaures Terpenthinöl.

a) Fester.

Diese Verbindung der Chlorwasserstoffsäure mit einem Theile des Terpenthinöls ist von Rind entdeckt; er nannte sie, wegen ihrer Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Campher, künstlichen Campher. Saussure suchte zuerst seine Zusammensetzung zu erforschen, indem er genau das Volumen Chlorwasserstoffsäure bestimmte, welches zur Bildung des Kamphers erforderlich war, ohne dabei zu berücksichti-

gen, daß sich zwei salzsaure Verbindungen bilden, von denen die eine fest, die andere aber flüssig ist. Thénard und Gay-Lussac suchten besonders auszumitteln, wie viel Campher durch eine bestimmte Quantität Oel erzeugt wird. Houton Labillardiere und Oppermann fanden auf dem Wege der Analyse seine Zusammensetzung. Wir haben auf folgende Weise diesen Körper rein zu erhalten gesucht.

Käufliches Terpenthinöl wurde durch Destillation mit Wasser rectificirt, und in Berührung mit Chlorcalcium vollkommen von Wasser befreit. Durch dieses so gereinigte Oel leitete man in einer Glasröhre so lange trockenes Chlorwasserstoffgas, als davon noch etwas absorbirt wurde. Als bald hatten sich braune Punkte eines schon zersetzten Oels ausgeschieden, die allmählig zunahmen, bis die ganze Flüssigkeit sich in zwei Theile trennte, in einen festen und einen flüssigen. Durch Filtration ließen sich beide leicht von einander trennen. Die feste Masse wurde durch häufiges Pressen zwischen Flietspapier vollkommen weiß. Diese in kochendem Weingeist von 33° gelöst, schied sich beim Erkalten krystallinisch aus. Der aus der weingeistigen Lösung krystallisirte Campher wurde nochmals durch Filtration von salzsäurehaltigem Weingeist getrennt und auf dem Filter mit Alcohol gewaschen. Die krystallinischen Blättchen wurden auf dem Wasserbad getrocknet, mit gepulvertem Aetzkalk gemischt und in derselben Temperatur sublimirt. Das Sublimat setzte sich flockenartig an der Wandung der Gefäße an, ohne eine bestimmte Krystallform erkennen zu lassen, es war vollkommen weiß, durchscheinend, fast geruchlos, leicht kneibar, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Der Campher ließ sich schmelzen ohne zu spritzen, sein Schmelzpunkt liegt bei 115° Cels. und sein Siedepunkt bei 165°. Er verflüchtigt sich wie der gewöhnliche Campher bei jeder Temperatur; beim Sieden zersetzt er sich, indem saure Dämpfe

entweichen. In beinahe drei Theilen Alcohol und in Aether ist er löslich; aus letzterem krystallisirt er, indem der Aether verdampft. In Wasser ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den künstlichen Campher in der Wärme, indem salpetrige Säure entweicht. Schwefelsäure übt in der Kälte keine Einwirkung; in der Wärme zersetzt sie den Campher unter Entwicklung von schwefliger Säure und Absetzen von Kohle. In Weingeist gelöst wird er weder durch salpetersaures Silberoxyd noch durch salpetersaures Quecksilberoxydul zersetzt. Durch Sublimation des künstlichen Camphers in trockenem Ammoniakgas wird der Campher nicht zersetzt; treibt man seine Dämpfe mit Ammoniakgas durch eine beinahe glühende Röhre, so zersetzt er sich, indem ein Oel und Kohle abgeschieden wird. Die Verbrennung des künstlichen Camphers mit Kupferoxyd erforderte viele Vorsicht.

Analyse 1. 0,510 Substanz gaben 1,296 Kohlensäure und 0,460 Wasser.

Analyse 2. 0,440 Substanz lieferten 1,122 Kohlensäure und 0,396 Wasser.

Nach beiden Analysen den Gehalt an Kohlenstoff und, Wasserstoff bestimmt, erhält man für:

Analyse 1.	Analyse 2.
70,20 Kohlenstoff	70,50 Kohlenstoff
10,01 Wasserstoff	10,00 Wasserstoff
19,48 Chlor	19,24 Chlor
<hr/> 99,69	<hr/> 99,74

Um den Chlorgehalt des Camphers zu bestimmen, wurde eine gewisse Menge mit Aetzkalk in grüblchen Stücken in einer Glasröhre bis zum Rothglühen erhitzt; es wurde Kohle ausgeschieden und Chlorcalcium gebildet. Letzteres wurde vorsichtig in einem Glas mit Wasser gesamt.

nicht, in reiner Salpetersäure gelöst, durch Filtration von der Kohle getrennt und die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber gefällt. Nachdem sich das gebildete Chlorsilber vollkommen klar abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit mit einem Heber abgenommen, das Chlorsilber in ein Porzellanschälchen gebracht und hier noch so lange ausgewaschen, als Salzsäure in dem Waschwasser eine Trübung hervorbrachte. Das vollkommen reine Chlorsilber wurde von Wasser durch Abdampfen im Wasserbade befreit und alsdann auf Kohlenfeuer fast bis zum Schmelzen erhitzt. Durch Wägung wurde die Menge bestimmt, nachdem man das Chlorsilber unter einer Glasglocke mit concentrirter Schwefelsäure hatte erkalten lassen. Bei den ersten Analysen bemerkten wir bei der Berechnung jedesmal ein Procent Verlust an Chlor; wir vermutheten, daß die Ursache hiervon vielleicht der grüßliche Aetzkalk, der nicht alles Chlor bei der Rothglühhitze aufnahm, seyn könnte und wendeten später frisch ausgeglühtes Kalkhydrat zu Bestimmung des Chlors an, wobei wir keinen Verlust mehr erhielten.

Analyse

Hieraus das Chlor auf
100 Theile berechnet:

1.	0,725	Substanz	gaben	0,537	Chlorsilber,	18,27	Chlor.
2.	0,960	—	—	0,733	—	18,83	—
3.	1,275	—	—	0,975	—	18,86	—
4.	0,854	—	—	0,665	—	19,24	—
5.	0,647	—	—	0,509	—	19,48	—

Bei den beiden letzten Analysen wurde frischgeglühtes Kalkhydrat zur Zersetzung des Camphers angewendet.

Den Analysen würde folgende Atomformel entsprechen.

Atome:

Die aus Atomen berechnete Analyse:

10	Kohlenstoff	=	7,64370	70,015	Kohlenstoff
17	Wasserstoff	=	1,06076	9,717	Wasserstoff
	Chlor	=	2,21325	20,272	Chlor.

Houton Labillardière. Oppermann:

Kohlenstoff	76,39	—	72,8072
Wasserstoff	9,63	—	8,9802
Salzsäure	14,08	Chlor	18,2126

Aus den Analysen und den darans berechneten Atomen wird man sogleich sehen, daß der künstliche Campher aus einem Atom Terpentinöl und einem Atom Salzsäure besteht, eine Ansicht, die schon früher Dumas angeführt hat.

Oppermann hat folgende Atome angenommen

b). Flüssiges.

Wie schon oben bemerkt, scheidet Terpenthinöl bei seiner Sättigung mit trockenem salzsaurem Gas eine feste Masse ab. Der flüssige Theil ist gleichfalls mit Säure gesättigt und geht keine weitere Verbindung, selbst bei fortgesetztem Hindurchleiten von Gas mehr ein, wird nur etwas dunkler gefärbt, ohne Campher auszuschcheiden. Die Quantität, welche man nach der Trennung des Camphers als salzsaures flüssiges Terpenthinöl erhält, ist verschieden nach dem Oele, welches man der Zersetzung unterworfen hat. Thenard hat viel weniger dieses Produkts erhalten als Cluzel und Gehlen. Trommsdorff erhielt drei Viertel. Dumas betrachtet das Terpenthinöl als vollkommen identisch mit Camphogen. Warum läßt sich nicht alles Oel durch salzsaures Gas in Campher umwandeln?

Das salzsaure flüssige Terpenthinöl ist braun gefärbt, stößt weiße Dämpfe von Salzsäure aus, ist schwerer als Wasser und etwas weniger flüssig als das gewöhnliche Oel. Wir konnten es auf keine Weise vollkommen rein erhalten, einer kleinen Retorte destillirt erhielten wir es weiß, vorsichtig, ohne weiße Dämpfe auszustoßen. Einige Stunden mit Wasser in Berührung, zeigte letzteres keine saure

Reaction. Alcohol zersetzte die salzsaure Verbindung in ein saures und ein öliges Produkt; er reagirt sauer und mit Wasser kann das letztere daraus niedergeschlagen werden. Wärme begünstigt diese Zersetzung sehr.

Leitet man Ammoniakgas durch das flüssige salzsaure Terpenthinöl, so wird es ebensovienig verändert als der künstliche Campher. Das Ammoniak geht keine Verbindung damit ein und nach dieser Behandlung hat das Oel von seinem Gehalte an Salzsäure nichts verloren.

Leitete man Chlorgas durch das saure Oel, so wurden salzsaure Dämpfe ausgetrieben, es wurde wie das gewöhnliche Oel dickflüssig, ohne mit Wasser in Berührung nach 3 Monaten Krystalle abzusetzen. — Zündete man ein in das saure Oel getauchtes Stück Papier an, so verbrannte dieses mit stark rufsender am Rande grüengefärbter Flamme, nach Benzoessäure riechend.

Flüssiges, salzsäurefreies Oel aus dem Campher a.

(D a d y l.)

Oppermann stellte zuerst dieses Oel durch Zersetzung des künstlichen Camphers mit Aetzkalk dar: es wurde so lange durch eine mit Kalk angefüllte und erhitzte Röhre destillirt, bis es alle Säure und Farbe verloren hatte. Der Entdecker beschreibt es als einen dickflüssigen, aromatischen, schon bei $+ 10^{\circ}$ Cels. festwerdenden Körper.

Wir erhielten dieses Product auf die von Oppermann angegebene Methode. Ueber Aetzkalk rectificirt, erhielten wir ein wenig gefärbtes, sehr aromatisch riechendes, selbst bei 0° vollkommen wie Terpenthinöl flüssiges Product. Mit Kalium zusammengebracht konnte man keine Bläschen von Wasserstoffgas wahrnehmen. Gegen Jod, kaustisches Kali, Schwefelsäure und Salpetersäure verhielt es sich wie Terpenthinöl.

Um es zur Analyse farblos zu erhalten, wurde es mehrmals mit Kalium destillirt; es verlor dadurch keine der soeben angeführten Eigenschaften, ja es zeigte sich selbst nach zwei Monaten noch vollkommen unverändert. Mit trockenem salzsaurem Gas lieferte es sogleich künstlichen Campher. Sein specifisches Gewicht ist bei $15^{\circ} = 0,87$. Sein Siedepunkt liegt bei 145° Cels. Der letzte gefärbte Theil, der bei der Rectification erhalten wurde, siedete bei 154° .

Analyse 1. 0,590 Substanz lieferten 1,895 Kohlensäure und 0,615 Wasser.

Analyse 2. 0,616 Substanz gaben 1,970 Kohlensäure und 0,643 Wasser.

Den Analysen entspricht folgende Zusammensetzung:

Analyse 1.	Analyse 2.
88,80 Kohlenstoff	88,42 Kohlenstoff
11,58 Wasserstoff	11,59 Wasserstoff
<hr/> 100,38	<hr/> 100,01

Die aus den Analysen berechnete Atomformel ist:

Atome:

Die aus den Atomen berechnete Analyse:

10 Kohlenstoff = 7,64370

88,46 Kohlenstoff

16 Wasserstoff = 0,99824

11,54 Wasserstoff

100,00

Oppermann hat folgende Zusammensetzung gefunden:?

88,480 Kohlenstoff

11,850 Wasserstoff

100,330

Flüssiges, salzsaurefreies Oel aus dem flüssigen Theil b.

(P e u c y l.)

Die Basis des flüssigen salzsauren Terpenthinöls erhielten wir nach derselben Methode, die wir bei der Darstellung der Basis des künstlichen Camphers anwendeten. Es wurde wie dieses durch Rectification über Aetzkalk und Destillation mit

Kalium gereinigt; es war vollkommen entfärbt, leichtflüssig wie Terpenthinöl, hatte ein spec. Gewicht von 0,86 und siedete bei 134°. Da das gewöhnliche Terpenthinöl isomerisch mit der Basis des künstlichen Camphers ist, so mußte auch das so eben beschriebene Produkt mit dieser Basis isomerisch seyn. Wir haben deshalb keine Analysen darüber angestellt.

Wenn wir die vorstehenden Resultate der analytischen Versuche über das Terpenthinöl und seine Verbindungen zusammenfassen, so ergibt sich daraus, daß alle Terpenthinölsorten im reinen Zustande in ihrer Zusammensetzung identisch sind. Der Irrthum, mit welchem Oppermanns Analyse des künstlichen Oels behaftet ist, liegt lediglich in einem Wassergehalte, der sich dem Oel durch Rectification über Chlorcalcium nicht entziehen läßt, denn sein Siedepunkt ist höher als die Temperatur, bei welcher Chlorcalcium sein Krystallwasser abgießt. Hingegen erlangt man durch bloße Digestion mit diesem Salze bei gewöhnlicher Temperatur die Entfernung alles Wassers. Die ausnehmend schnelle Sauerstoffaufnahme des Terpenthinöls bei Berührung mit atmosphärischer Luft, und insbesondere bei der Destillation, bei welcher die Dämpfe des Oels mit Luft sich mischen, machen es ferner nöthig, das Oel vor der Analyse, so kurze Zeit als möglich mit der Luft in Berührung stehen zu lassen, ein kleiner Fehler ist sonst ganz unvermeidlich.

Die Erzeugung zweier Verbindungen durch die Einwirkung des salzsauren Gases auf das Terpenthinöl, einer festen und flüssigen, machen es an und für sich schon wahrscheinlich, daß dieser Körper ein Gemenge von zwei isomerischen Oelen darstellt und daß die Eigenschaften der gewöhnlichen Terpenthinölsorten in dem verschiedenem Verhältniß begründet liegen, in welchem das eine oder das andere dieser Oele vorhanden ist. Diese Vermuthung wird durch die Producte,

welche man aus diesen beiden salzsauren Verbindungen durch Zersetzung mit Aetzkalk darzustellen vermag, wie es uns scheint, zur Gewißheit. Beide sind, von Salzsäure befreit, von reinem Terpenthinöl in den äußeren Eigenschaften durchaus nicht zu unterscheiden; das specifische Gewicht derselben ist beinahe gleich, allein der Siedepunkt ist höchst verschieden: das flüssige Oel aus der festen salzsauren Verbindung dargestellt, siedet bei 145° , das aus der flüssigen bei 134° . Es kann keine Frage seyn, daß die Zusammensetzung beider Oele vollkommen gleich ist, denn das in dem künstlichen Campher enthaltene weicht in keiner Beziehung von der des gewöhnlichen reinen Terpenthinöls, welches ein Gemenge von zweien darstellt, ab.

Aus der Analyse des Colophoniums, der salzsauren Verbindungen des Terpenthinöls und des Terpenthinölcampfers glauben wir diese Kohlenwasserstoff-Verbindung als ein unveränderliches organisches Radical hinlänglich charakterisirt zu haben; das Colophonium ist das Oxyd, der erwähnte Campher das Hydrat dieses Radikals. Die beiden Harze, welche nach Unverdorben das Colophonium constituiren, verdanken ihre Entstehung ohne Zweifel, das eine Harz dem Oel, welches die Basis des festen, das andere dem Oel, welches die Basis des flüssigen salzsauren Terpenthinöls ausmacht; es ist aber klar, daß die Sauerstoff-Verbindungen so wie das Radical selbst in ihrer Zusammensetzung isomerisch seyn müssen. Wir hatten es deshalb für sicherer gehalten, die Analyse des Colophoniums geradezu vorzunehmen, ohne die beiden Harze daraus zu isoliren. Obgleich die Zusammensetzung des Terpenthinöls, so wie sie durch Dumas dargethan ist, durch unsere Analyse bestätigt wird, so glauben wir demohngeachtet die theoretische Voraussetzung, welche dem Terpenthinöl den Namen Camphogen gab, in Zweifel ziehen zu müssen, ohne übrigens die Existenz eines

Radikals ähnlicher Art für den gemeinen Campher leugnen zu wollen, denn wenn man die Formel für das Colophonium mit der Formel vergleicht, welche die Zusammensetzung des Camphers ausdrückt, so finden wir beide vollkommen gleich. Campher und Colophonium wären demnach isomerische Verbindungen. Wenn auch dies jetzt nicht mehr unmöglich genannt werden darf, so scheint uns die Ursache der Verschiedenheit dennoch von einer andern Anordnung der Elemente oder was dasselbe ist, in einem Radikal von anderer Zusammensetzung begründet zu seyn. Der gemeine Campher scheint uns weniger ein Oxyd, in welchem Falle er sich vielleicht mit Alkalien verbinden würde, als ein Stearopten zu seyn.

Wir halten es für nothwendig die verschiedenen Oele, welche das Terpenthinöl constituiren, um Verwechslung zu vermeiden, mit besonderen Namen zu belegen und wir nennen das eine, welches mit Salzsäure die feste Verbindung eingeht, *Dadyl*, das andere *Peucyl*. Diese Namen sind von $\delta\alpha\delta\upsilon\lambda\eta$ und $\pi\epsilon\upsilon\kappa\upsilon\lambda\eta$, Tannenstoff, Kienstoff abgeleitet; die Endung *yl* ist dem Worte *Benzoyl* nachgebildet, welche letzte Namen, so wie die beiden oben angeführten, von Ritzen zusammengesetzt und vorgeschlagen sind.

C i t r o n e n ö l.

Dieses Oel wird im Großen erhalten durch Auspressen der Schalen von *Citrus medica*. Es kommt gelblich gefärbt und öfters trüb aussehend im Handel vor. Nach Saufsure ist es in absolutem Alcohol in allen Verhältnissen löslich, erfordert aber 7 Theile eines Alcohols von 0,837 bei + 16° Cels. zu seiner Lösung. Sein specifisches Gewicht ist nach

Guibourt bei + 18° = 0,8627

Chardin. — 25 = 0,856

Chardin — 18 = 0,856 rectificirtes Oel.

Destillirt man nach Saussure von einer bestimmten Menge Oel $\frac{3}{4}$ ab, so haben diese bei 22° ein specifisches Gewichte von 0,847.

Wir destillirten ein Pfund Citronenöl mit Wasser. Die erste Unze des Destillats war wasserhell, siedete bei 167° , die letzte Unze war gelblich gefärbt und hatte einen Siedepunkt von 173° . Aus dieser Beobachtung geht hervor, daß das Citronenöl so wie das Terpenthinöl aus mehreren isomeren Oelen besteht.

Der Rückstand, welcher bei der Destillation des Oels mit Wasser erhalten wurde, enthielt einen braungefärbten, krystallinischen Stoff, der durch Waschen mit Alcohol von anhängendem Oele befreit, wenig in Alcohol, leicht löslich in Aether war, und aus der Lösung in Aether durch Alcohol als ein weißer Niederschlag gefällt werden konnte. Zwischen Fließpapier konnte er nicht getrocknet werden. In erwärmtem Alcohol gelöst wurde er zum Theil beim Erkalten ausgeschieden, zum Theil beim Abdampfen des Alcohols in ein gelbes flüssiges Oel zersetzt. (Diese Substanz ist vielleicht das von Plisson und Boissenot beschriebene *Hesperidin*?)

Das Citronenöl verhält sich gegen Jod, Chlor, Salpetersäure, Kalium und Alkalien, wie Terpenthinöl.

Chlorwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Citronenöl zu einer festen Masse. Ein Theil dieses salzsauren Oels krystallisirt aus seiner Lösung in erwärmtem Alcohol beim Erkalten, ein anderer Theil wird dadurch wieder zersetzt zu Oel und Salzsäure.

Nach Bizio wird durch Erkalten des Oels Campher ausgeschieden. Zur Analyse bedienten wir uns des oben beschriebenen Oels, dessen Siedpunkt bei 167° liegt.

Analysen. 0,522 Oel gaben 1,660 Kohlensäure und 0,544 Wasser. Die aus der Analyse berechnete Zusammensetzung ist:

87,93 Kohlenstoff
11,57 Wasserstoff
<hr/> 99,50

Mit der Analyse würde die Atomformel übereinstimmen:

Atome:	Die aus den Atomen berechnete Analyse:
5 Kohlenstoff = 3,8215	88,46 Kohlenstoff
8 Wasserstoff = 0,4984	11,54 Wasserstoff
	<hr/> 100,00

Zusammensetzung des Citronenöls nach:

	Saussure.	Herrmann.	Dumas
Kohlenstoff	86,879	88,5	88,45
Wasserstoff	12,326	11,5	11,46
	<hr/> 99,205	<hr/> 100,0	<hr/> 99,91

Salzsaures Citronenöl.

Der Entdecker dieser Verbindung ist Thenard; er suchte so wie Saussure seine Zusammensetzung aus der Menge des absorbirten salzsauren Gases zu erforschen, allein dieses Verfahren konnte, da sich bei der Zersetzung des Citronenöls zwei verschiedene Verbindungen bilden, zu keinem bestimmten Resultate führen. Um den Chlorgehalt auszumitteln, befolgte Saussure noch eine andere Methode: er zersetzte die Verbindung mit Salpetersäure, fällte das Chlor mit salpetersaurem Silber, und berechnete aus dem erhaltenen Chlorsilber die Menge des Chlors. Für 100 Theile des salzsauren Oels erhielt er 27,6 Chlorwasserstoffsäure.

Wir fanden durch die Analyse das Citronenöl gleich zusammengesetzt mit dem Terpenthinöl, wir kannten die Verbindung des letzteren mit Salzsäure und es schien uns deshalb nicht uninteressant, auf gleiche Weise die des Citronenöls durch Versuche etwas näher kennen zu lernen.

Häufiges Citronenöl wurde durch Destillation mit Wasser rectificirt, mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert; in eine ausgetrocknete Glasröhre gebracht und trockenes salz-

säures Gas hindurch geleitet. Das Oel erwärmte sich im Anfang sehr stark, die Röhre mußte deshalb mit kaltem Wasser abgekühlt werden; es färbte sich nach und nach braun unter bedeutender Absorption von Gas, von welchem es um Vieles mehr zu seiner Sättigung als das Terpenthinöl erforderte. Erst nach längerer Zeit konnte man Abscheidung von kleinen Krystallen wahrnehmen. Die salzsaure Flüssigkeit wurde sogleich aus der Röhre ausgegossen und 24 Stunden sich selbst überlassen. Sie war während dieser Zeit krystallinisch geworden und es konnte nun der feste Theil von dem noch Flüssigen durch Filtration getrennt werden. Das feste salzsaure Citronenöl ist weniger flüchtig als das flüssige; letzteres ist braungefärbt und scheidet selbst nach mehreren Tagen keine Krystalle mehr ab. Der auf dem Filter gesammelte Theil blieb einige Tage an einem feuchten Orte stehen, er war dadurch fester geworden und etwas mehr entfärbt. Er wurde so lange zwischen Fließpapier vorsichtig gepreßt als das Papier noch Oel aufnahm. Die Masse war dadurch vollkommen farblos geworden. Um so wenig als möglich durch Wärme zu verlieren, muß man das Pressen nicht mit den Händen und nicht an einem warmen Orte vornehmen. Durch Sammeln des krystallinischen Stoffs auf einem Filter, Abwaschen mit Alcohol und Lösen desselben in erwärmtem Alcohol, erhielt man beim Erkalten das salzsaure Citronenöl in krystallinischen silberglänzenden Blättchen. Diese wurden auf ein Filter gebracht und der anhängende Weingeist zum Theil durch Verdunsten an der Luft, zum Theil durch Trocknen unter einer Glocke mit Schwefelsäure davon befreit. Um von der Reinheit des Produktes vollkommen überzeugt seyn zu können, krystallisirte man es nochmals aus einer Lösung in Aether.

Das auf diese Weise erhaltene, reine salzsaure Citronenöl krystallisirt in weißen Blättchen, hat einen der Tuberosa

ähnlichen Geruch, ist zerbrechlich, schmilzt ohne zu spritzen bei 43° , sublimirt bei 50° , ohne sich zu zersetzen, siedet bei 165° , wird bei dieser Temperatur zum Theil zersetzt unter Entwicklung von sauren Dämpfen und gesteht erst bei $+ 20^{\circ}$ wieder. Es ist wenig in Alcohol und leicht in Aether löslich. In einem Destillirapparate mit Wasser erhitzt, schmilzt es und wird beim Erhalten des Wassers wieder krystallinisch ausgeschieden. es ist zum Theil zersetzt, das Wasser reagirt sauer. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht zersetzend auf das salzsaure Citronenöl, in der Wärme wird es vollkommen zersetzt, indem Dämpfe von salpetriger Säure entweichen. Schwefelsäure zersetzt es schon in der Kälte. Salpetersaures Blei äußert weder in der Kälte noch in der Wärme irgend eine Reaction. Durch salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd wird es schon in der Kälte, durch kaustisches Kali nur zum Theil zersetzt. Die Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd, erforderte die größte Vorsicht. Man kann nur sehr langsam mit dem Erhitzen der Glasröhre vorsehreiten; eine glühende Kohle zu frühe auf die Röhre gebracht, verursacht sogleich weiße Dämpfe von unzersetzter Substanz.

Analyse 1. 0,250 salzsaures Citronenöl lieferten 0,522 Kohlensäure und 0,196 Wasser.

Analyse 2. 0,4646 Substanz gaben 0,084 Kohlensäure und 0,365 Wasser.

Die Quantität des Chlors wurde nach derselben Methode wie bei dem salzsauren Terpenthinöl bestimmt.

Analyse 1. 0,644 Substanz gaben 0,876 Chlorsilber,

Analyse 2. 0,419 — — 0,562 —

Nach der Berechnung der angestellten Analysen würde man für das salzsaure Citronenöl folgende Zusammensetzung erhalten:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	57,78	58,57
Wasserstoff	8,8	8,73
Chlor	33,56	33,08
	<hr/> 100,15	<hr/> 100,38

Den Analysen würde folgende Atomformel entsprechen:

Atome:	Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff 5 = 3,82185	= 57,938
Wasserstoff 9 = 0,56158	= 8,501
Chlor 1 = 2,21325	= 33,552
	<hr/> 99,991

Nach den Atomen kann man das salzsaure Citronenöl aus Einem Atom einer Base und Einem Atom Salzsäure bestehend betrachten.

Die durch Filtration von der festen Masse getrennte braune Flüssigkeit wurde nochmals in die Glasröhre zurückgegossen und von Neuem trockenes salzsaures Gas hindurchgeleitet. Alles wurde dadurch in eine weiche krystallinische Masse umgewandelt, die in erwärmtem Alcohol gelöst, beim Erkalten keine Krystalle gab, sondern sich in eine ölige Sub-

die sich auf dem Boden ablagerte und eine flüssige Säure zersetzte, welche in Weingeist gelöst blieb. Einige Krystalle von festem salzsauren Citronenöl schwammen in der alcoholischen Flüssigkeit herum und waren noch nach sechs Wochen wahrzunehmen.

Die Schwierigkeit diese salzsaure Verbindung frei von der vorigen zu erhalten, sowie die Erfahrung, daß die Untersuchung eines so wenig characteristisch unterschiedenen Stoffs nicht die Mühe belohnt, welche man anwendet, und seine Analogie mit dem flüssigen salzsauren Terpenthinöl, hat uns ihn nicht weiter untersuchen lassen.

Basis des salzsauren Citronenöls. Citronyl.

Auf verschiedene Weise suchten wir das salzsaure Citronenöl von Säure zu befreien. Mit kaustischem Kali destillirt zersetzte es sich nur zum Theil, das Destillat war flüssig und chlorhaltig. Um es vollkommen zu zersetzen wurde es durch eine mit Aetzkalk angefüllte und wenig erhitze Glasröhre destillirt. Wir erhielten ein gelbliches Oel, welches über frisch ausgeglühtes Kalkhydrat, und später über Kalium rectificirt, vollkommen farblos wurde.

Es war vollkommen weiß, von aromatischem, dem salzsauren Oel ähnlichen Geruch; sein specifisches Gewicht ist bei 15° Cels. 0,8569, es siedet bei 165°. Sonst hat es dieselben Eigenschaften wie das Citronenöl. Einige Tropfen in eine mit trockenem salzsaurem Gase angefüllte Glasröhre gebracht, absorbiren eine große Menge des Gases. Das Oel färbt sich bräunlich und scheidet nach einigen Tagen festes salzsaures Citronenöl aus. Die Oberfläche des Quecksilbers, welches man zum Füllen und Absperren der Glasröhre angewendete, war mit einer festen Masse überdeckt.

Analyse. 0,447 Substanz gaben 1,430 Kohlensäure und 0,468 Wasser. Nach der Analyse den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet erhält man.

Analyse.	Atome:	Aus Atomen	Berechnete Analyse:
Kohlenstoff 88,45	— 5 =	3,8215	= 88,46
Wasserstoff 11,64	— 8 =	0,4984	= 11,64
100,09			100,10

Das Citronenöl ist nach diesen Untersuchungen in seiner Zusammensetzung dem Terpenthinöl ganz gleich; allein wir sahen es Verbindungen mit Salzsäure eingehen, in welchen genau die doppelte Menge Salzsäure vorhanden ist als wie in dem künstlichen Campher; daraus scheint hervorzugehen, daß sein Atomgewicht um die Hälfte kleiner ist. Wenn man annimmt, daß salzsaures Dadyl und salzsaures Citronyl gleich-

Maastheile Base und Säure enthalten, so wäre in einem Volum Dadyl die doppelte Atomzahl Kohlenstoff und Wasserstoff als wie im Citronyl enthalten; dies scheint auf eine große Mannichfaltigkeit der Verbindungen bei dem Radikale schließen zu lassen. Beide salzsaure Verbindungen lassen sich nicht in einander verwandeln, wenn dem salzsauren Citronyl durch Destillation mit Aetzkali ein Theil der Salzsäure mit großer Leichtigkeit entzogen werden kann, so erhält man daraus kein salzsaures Dadyl, sondern wie erwähnt, ein flüssiges salzsäurehaltendes Oel, dem durch weitere Destillation, auch wenn man es mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali destillirt, der Rest der Salzsäure nicht entzogen werden kann.

Die Salzsäure bildet mit Citronenöl ebenfalls zwei Verbindungen, eine, welche im Weingeist auflöslich und krystallisirbar, eine andere, welche ebenfalls krystallisirbar, aber durch Weingeist zersetzbar ist; wir nennen die erste Citronyl, die andere Citryl.

A n i s ö l

Es ist besonders in dem Samen von *Pimpinella Anisum* enthalten; es besteht aus zwei Oelen, einem Stearopten und einem Eläopten. Ersteres ist in letzterem bei $+ 17^{\circ}$ Cels. gelöst; es beträgt ohngefahr den vierten Theil vom Gewicht des Oels. Nicht alles Anisöl scheidet Stearopten aus; man findet vollkommen reines Oel, welches unter allen Verhältnissen flüssig bleibt. Stearoptenhaltiges fängt schon bei $+ 10^{\circ}$ Cels. an, Stearopten auszuscheiden. Das Anisöl, so wie alle andere flüchtige Oele, absorbiert Luft, nimmt an Gewicht zu und wird dickflüssig. Sein specifisches Gewicht ist nach:

Saussure	bei 25° Cels	0,9857	
Martius	» » »	0,9853	altes Oel
Martius	» » »	0,979	frischbereitetes Oel
Tremlich	» 17° »	0,991	
Chardin	» 257° »	1,075	

Das Gewicht des Oels variiert demnach nach seinem Alter und der Stearopten-Menge, welche es enthält.

Analyse. 0,4925 Substanz gaben 1,449 Kohlensäure und 0,379 Wasser.

Die Zusammensetzung des Oels ist nach der angestellten Analyse :

Kohlenstoff	81,35
Wasserstoff	8,55
Sauerstoff	10,10
	<hr/>
	100,00

Das Oel, welches wir zur Analyse anwendeten, war gewöhnliches, sehr viel Stearopten enthaltendes, gelbgefärbtes, durch Chlorcalcium entwässertes Anisöl.

Anisstearopten.

Bei 0° Cels. läßt sich das Stearopten durch Pressen zwischen Fließpapier von Eläopten trennen. Dieses Verfahren würde kein vollkommen reines zur Analyse taugliches Product liefern; wir mußten deshalb ein anderes befolgen.

Das durch Pressen zwischen Fließpapier so viel als möglich von Eläopten befreite Stearopten wurde in erwärmtem Alcohol von 90 Procent gelöst. Beim Erkalten schied sich das Stearopten krystallinisch in breiten glänzenden Blättern aus, die nun auf einem Filter gesammelt und zwischen Fließpapier getrocknet werden konnten. Der noch anhängende Weingeist wurde durch Schmelzen entfernt.

Das so erhaltene vollkommen reine Stearopten ist in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert; es ist schwerer als Wasser, schmilzt bei + 16° Cels. und siedet bei 220° ohne sich zu zersetzen, es ist flüchtiger aber schwerer löslich in Weingeist als das Eläopten. Das feste Stearopten erleidet an der Luft keine Zersetzung, in flüssigem Zustande wird es wie das Oel zersetzt.

Analyse. 0,443 Substanz gaben 1,311 Kohlensäure und 0,324 Wasser. Die daraus berechnete Zusammensetzung des Stearoptens ist:

Kohlenstoff	81,21
Wasserstoff	8,12
Sauerstoff	<u>10,67</u>
	100,00

Der Analyse entspricht folgende Atomformel:

Atome:	Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff 3 = 3,8215	= 81,39
Wasserstoff 6 = 0,3738	= 7,90
Sauerstoff $1\frac{1}{2}$ = 0,5000	= <u>10,64</u>
	99,99

Saunders und Dumas fanden den Stearopten des Anisöls zusammengesetzt:

	Saussure:	Dumas:
Kohlenstoff	83,47	81,35
Wasserstoff	7,53	8,26
Sauerstoff	8,54	10,39
Stickstoff	<u>0,46</u>	<u> </u>
	100,00	100,00

Fenchöl.

Durch Destillation des Samens von *Anethum Foeniculum* L. mit Wasser erhalten, ist gelblich gefärbt, riecht dem Fenchelsamen ähnlich und scheidet sein Stearopten bei $+ 10^{\circ}$ Cels. ab. Es ist bekannt, daß zuweilen vollkommen reines von Apothekern selbst bereitetes Oel, selbst bei niedriger Temperatur kein Stearopten ausscheidet, weshalb Ausscheidung von Stearopten nicht als untrügliches Kennzeichen seiner Aechtheit angesehen werden kann.

Sein spezifisches Gewicht ist nach:

Martius	—	0,9853
Lewis	—	0,997
Chardin bei $+ 25^{\circ}$		0,896

Nach den so eben beschriebenen Eigenschaften des Oels wird man ersehen, daß Fenchelöl die grösste Aehnlichkeit mit dem Anisöl hat. Beide scheiden bei 10° Cels. Stearopten aus, beide haben ein fast ganz gleiches specifisches Gewicht.

Das Oel, welches wir der Analyse unterworfen, hatte bei 10° Cels. keine Stearopten ausgeschieden.

Analyse. 0,5115 Substanz gaben 1,428 Kohlensäure und 0,391 Wasser. Die daraus berechnete Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	77,19
Wasserstoff	8,49
Sauerstoff	14,32
	<hr/>
	100,00

Wir analysirten das Fenchelöl nur, um es mit dem Stearopten vergleichen zu können. Die daraus berechneten Atome stehen in gar keiner Beziehung zu denen des Stearoptens, da die Bestandtheile eines solchen Oels (Eläopten und Stearopten) in so wechselnden Verhältnissen vorkommen, so läßt sich aus der Analyse des Oels auch kein bestimmtes Resultat ziehen; interessant war es immer zu sehen, ob das Oel mehr Sauerstoff als das abgeschiedene Stearopten enthält,

Nach Goebel ist das Fenchelöl zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	75,4
Wasserstoff	12,0
Sauerstoff	14,6
	<hr/>
	100,0

Fenchelstearopten.

Das Stearopten kann, wie bei Anisöl, bei 0° durch Pressen zwischen Fließpapier von Eläopten getrennt werden. Wir suchten auf eine andere Weise das Stearopten rein zu erhalten. Eine gewisse Menge reinen Fenchelöls wurde mit Weingeist von 90 Procent geschüttelt, und diese Lösung bis zu — 12° Cels. erhärtet, wobei sich das Stearopten in perl

mutterglänzenden Blättchen ausschied, währenddem das Eläopten im Weingeist gelöst blieb. Durch Schmelzen wurde der anhängende Weingeist verdampft. Das so gereinigte Stearopten ist schwerer als Wasser, es schmilzt bei $+16^{\circ}$ Cels, siedet bei 220° , ohne sich zu zersetzen und ohne seinen Schmelzpunkt geändert zu haben.

Analyse 1. 0,4655 Stearopten gaben 1,359 Kohlen- säure und 0,339 Wasser.

Analyse 2. 0,644 Substanz lieferten 1,891 Kohlen- säure und 0,478 Wasser.

Die aus den Analysen berechnete Zusammensetzung ist:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	80,72	81,19
Wasserstoff	8,09	8,24
Sauerstoff	11,19	10,57
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Die durch die Analyse aufgefundene Atomformel ist:

Atome:		Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	5 = 3,8215	= 81,39
Wasserstoff	6 — 0,3738	= 7,96
Sauerstoff	$\frac{1}{2}$ = 0,5000	= 10,64
		<hr/>
		99,99

Vergleichen wir die Analysen des Anisstearoptens mit denen des Fenchelstearoptens, und die angeführten Eigenschaften beider Stearoptene, so wird die Identität dieser nicht mehr zweifelhaft seyn. Der Unterschied beider Oele muß deshalb nur in der Verschiedenheit ihrer Eläopten liegen; Schmelzpunkt, Siedpunkt und Zusammensetzung sind vollkommen die nämlichen.

Pfeffermünzöl.

In *Mentha piperita* L. findet sich in der ganzen Pflanze ein flüchtiges Oel verbreitet, welches durch Destillation mit Wasser erhalten werden kann. Man unterscheidet im Handel

besonders zwei Sorten; die eine kommt aus Amerika, die andere wird in Frankreich, England und Deutschland gewonnen. Das amerikanische Pfeffermünzöl scheidet Stearopten in größerer Menge ab, das in Deutschland gewonnene besitzt diese Eigenschaft in viel geringerem Grade. Nach Giese scheidet das aus der frischen, nicht blühenden Pflanze erhaltene Oel kein Stearopten aus. Ist aber die Pflanze in der Blüthe gesammelt und getrocknet, so liefert sie bei der Destillation mit Wasser ein Oel, welches Stearopten ausscheidet.

Das specifische Gewicht des Pfeffermünzöls ist nach :

Martins . . .	= 0,9096 selbstbereitetes nicht rectific. Oel
— — . . .	= 0,9024 rectificirtes
Chardin bei 18°	= 0,9068 englisches Oel
— — bei 25°	= 0,914 französisches Oel.

Das Oel, welches wir analysirten, war von Herrn Apotheker Nieper in Heidelberg ganz frisch bereitet. Wir ließen es mehrere Tage über Chlorcalcium stehen, um ihm alles Wasser zu entziehen.

Analyse 1. 0,375 Substanz gaben 1,080 Kohlensäure und 0,380 Wasser.

Analyse 2. 0,2795 Oel lieferten 0,804 Kohlensäure und 0,271 Wasser.

Aus beiden Analysen die Zusammensetzung des Oele berechnet, erhält man für:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	79,63	79,53
Wasserstoff	11,25	10,77
Sauerstoff	9,12	9,70
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Die Atomformel für beide Analysen ist gleich:

Atome:	Die aus Atomen berechnet.		Analyse:
Kohlenstoff 6 = 4,5856	=	80,82	
Wasserstoff 10 = 0,6230	=	10,91	
Sauerstoff $\frac{1}{2}$ = 0,5000	=	8,76	
		<hr/>	
		99,99	

Nach Goebel ist das Pfeffermünzöl zusammengesetzt aus

Kohlenstoff	75,1
Wasserstoff	13,4
Sauerstoff	11,5

Pfeffermünzstearopten.

Das amerikanische Pfeffermünzöl scheidet durch Erkalten zum Theil freiwillig Stearopten aus. Es krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, schmilzt bei $+ 27^{\circ}$ Cels., siedet bei 208° , wird aber bei dieser Temperatur mit der Luft in Berührung gelblich und erstarrt alsdann erst wieder bei 24° . In verschlossenen Gefäßen läßt es sich unverändert überdestilliren; das Destillat gesteht beim Erkalten zu einer weißen, zerbrechlichen, krystallinischen, ziemlich harten Masse. Das Pfeffermünzstearopten krystallisirt weder aus seiner Lösung in erwärmtem Weingeist noch aus einem Gemische von Aether und Alcohol.

Proust hält dieses Stearopten, so wie die Stearoptene der Labiaten überhaupt für identisch mit dem gewöhnlichen Campher.

Das nur Analyse angewendete Stearopten wurde durch Destillation gereinigt.

Analyse 1. 0,493 Substanz gaben 1,281 Kohlensäure und 0,530 Wasser.

Analyse 2. 0,836 Stearopten lieferten 0,939 Kohlensäure und 0,392 Wasser.

	Analyse 1.	Analyse
Kohlenstoff	77,46	77,27
Wasserstoff	11,94	12,96
Sauerstoff	10,60	9,77
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Die für die Analysen berechnete Atome sind:

Atome:		Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	5 = 3,0315	= 77,28
Wasserstoff	10 = 0,6230	= 12,59
Sauerstoff	$\frac{1}{2}$ = 0,5000	= 10,12
		<hr/> 99,99

Aus den Resultaten der Analyse geht hervor, daß man nach der chemischen Zusammensetzung dieses Stearopten nicht für identisch mit dem gewöhnlichen Campher halten kann.

Das Pfeffermünzstearopten ist nach Dumas zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	77,61
Wasserstoff	13,09
Sauerstoff	9,30
	<hr/> 100,00

C u b e b e n ö l.

Die Früchte von *Piper Cubeba* liefern, mit Wasser destillirt, ein flüchtiges Oel, welches Campher ausscheidet. Auf welche Weise die Ausscheidung hervorgebracht wird, ob durch Erkalten oder durch Aufnahme von Sauerstoff oder Wasser, darüber können wir nicht entscheiden, da wir uns kein Oel zur Untersuchung zu verschaffen wußten.

C u b e b e n c a m p h e r.

Es wird gewöhnlich in rhombischen Krystallen ausgeschieden, ist in Weingeist löslich, ohne daraus zu krystallisiren, läßt sich unzersetzt tropfenweise überdestilliren; das Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen, krystallinischen Masse. Von anhängendem Oele kann er durch Destillation befreit und zur Analyse rein erhalten werden. Aus einer Lösung in Aether und Alkohol erhielten wir einen sehr schönen vollkommen durchsichtigen Krystall, der folgende Eigenschaften zeigte. Er hatte sich ausliegend an der Wand

des Gefäßes gebildet, war deshalb unvollkommen entwickelt, und es konnte seine Krystallform nicht mit unumstößlicher Gewissheit bestimmt werden. Um die Blätterdurchgänge untersuchen zu können, fehlte es uns an Krystallen. Wahrscheinlich ist jedoch seine Form rhombisch (prismatisch nach Mohs) und der Krystall eine Combination von P , $P + \infty$, $P - \infty$ oder: das Rhombenoctaeder mit abgestumpften Spitzen ($P - \infty$) und abgestumpften Mittelkanten ($P + \infty$). Vervollständigt würde die Gestalt ausfallen:

Die allzukleine Quantität, in der wir diesen Campher besaßen, erlaubte uns keine andere Versuche, als einige Analysen darüber anzustellen.

Analyse 1. 0,341 Substanz gaben 1,005 Kohlensäure und 0,360 Wasser.

Analyse 2. 0,330 gaben 0,972 Kohlensäure und 0,345 Wasser.

Beide Analysen auf Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet gaben für:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	81,49	81,78
Wasserstoff	11,72	11,54
Sauerstoff	6,79	6,68
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die aus beiden Analysen berechnete Atomformel ist:

Atome.		Aus Atomen berechnete Analyse.
Kohlenstoff	16 = 12,2288	= 81,67
Wasserstoff	28 = 1,7444	= 11,65
Sauerstoff	1 = 1,0000	= 6,67
		<hr/> 99,99

Asarumöl.

Wir verdankten Herrn Dr. Graeger, dem Verfasser der hier im Auszug mitgetheilten Dissertation, eine weingeistige Tinktur der Wurzel von *Asarum europaeum*. Dieselbe war dunkel gefärbt, in 2 Schichten getheilt und von starkem, Husten erregenden Geruch. Die eine Hälfte der Flüssigkeit bestand aus Weingeist, in dem etwas ätherisches Oel und Asarum-Campher gelöst war, die andere nur aus flüchtigem Oel, welches eine grössere Menge Campher gelöst enthielt. Dieser letztere Theil mit Wasser destillirt, zeigte in dem erhaltenen Destillate eine unbedeutende Quantität flüchtigen Oeles. In der Retorte blieb eine ölige dickflüssige Masse zurück, welche über Kalkhydrat rectificirt ein Oel lieferte, das nach mehreren Tagen viele Krystalle absetzte. Diese wurden von dem Oele getrennt, besonders aufbewahrt und ersteres durch Chlorcalcium entwässert. Das so erhaltene flüchtige Asarumöl ist nach Graeger gelblich, dickflüssig, leichter als Wasser, von brennend scharfem Geschmack, dem Baldrian ähnlichen Geruch, wenig in Wasser, leichter in Alcohol, Aether. flüchtigen und fetten Oelen löslich.

Leider erhielten wir das Oel in so geringer Quantität, daß wir es nicht nochmals rectificiren konnten; demohngeachtet glaubten wir es der Mühe werth, der Analyse zu unterwerfen.

Analyse. 0,356 gaben 0,971 Kohlensäure und 0,313 Wasser. Die Zusammensetzung des Oels ist demnach:

Kohlenstoff	75,41
Wasserstoff	9,76
Sauerstoff	14,83
	<hr/>
	100,00

Es wäre ein völlig unrichtiger Schluß, wenn man aus der Formel, die ich aus den angegebenen Zahlen entwickeln

läßt, die wahre Zusammensetzung des Asarumöls festsetzen wollte, da dieses Oel offenbar eine große Menge festen Campher enthält, der sich bei der geringen Menge, die wir zu unserer Verfügung hatten, auf keine Art davon abscheiden liefs. Als das Bemerkenswerthe stellt sich aber aus dieser Analyse das Resultat hervor, daß das Oel mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff enthält als der Asarum-Campher.

Asarumcampher (Asarumölhydrat).

Zuerst ist er von Goertz und später von Lassaigue und Feneulle beschrieben worden. Die wichtigste Untersuchung über den Asarumcampher verdanken wir Herrn Dr. Graeger; er hat seine Versuche in der *Dissert. inaug. de Asaro Europaeo, auct. I. N. Graeger. Goetting. 1830.* bekannt-gemacht, von der wir einen Auszug geben, da in anderen Journalen darüber nichts mitgetheilt worden ist.

Der Verfasser hat aus der Wurzel von *Asarum europaeum* zwei krystallinische Stoffe ausgeschieden; der eine war schon früher unter dem Namen Haselwurzcampher bekannt. Der neu unterschiedene ist ersterem zwar ähnlich, unterscheidet sich aber durch Krystallform und mehrere andere Merkmale, namentlich durch sein Verhalten zu Säuren; er nennt ihn *Asarit*. Die Wurzel mit Wasser destillirt gab eine milchige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und scharfem Geschmack, Auf der Oberfläche schwammen gelbliche Tropfen, in der Mitte und auf dem Boden erschienen so lange nadelförmige Krystalle, bis alle Oeltropfen in Krystalle verwandelt waren. Diese durch Filtration von Wasser getrennt, in Weingeist aufgelöst und daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen, bildeten weißliche glänzende Krystalle, die in der Flüssigkeit herumschwammen, während dem sich eine gelbe ölarartige Masse auf dem Boden ausschied.

Diese gerann bald der *Mama tabulata* ähnlich und konnte durch Abgießen und Filtriren von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt werden. Zwischen Löschpapier getrocknet stellen sie das Asarit dar. Die gelbe geronnene ölarartige Masse, ein Gemenge von ätherischem Oel mit Haselwurz-Campher wurde zwischen Löschpapier gepreßt und durch Schmelzen in einem Platinschälchen das Oel verdampft, wodurch es vollkommen weiß wurde.

Das Asarit erscheint als kleine seidenglänzende nadel-förmige Krystalle, die einem mehrlartigen Pulver ähnlich sehen, ohne Geruch und Geschmack, von 0,95 specifischem Gewicht. Sie schmelzen bei 56° R. zu einer farblosen ölarartigen Flüssigkeit, die bei fortgesetztem Erhitzen in weißliche, zum Husten reizende Dämpfe übergeht und noch stärker erhitzt mit heller, rufsender Flamme brennt, unter Rücklassung einer leicht einzuäscherrden Kohle. Das Asarit läßt sich sublimiren, ohne sich im Anfang zu zersetzen; der letzte Theil wird leicht brenzlich und braungelb durch Absetzen von Kohle, ohne Ammoniak zu erzeugen. Die Krystalle sind in Alcohol, Aether, flüchtigen Oelen, nicht in Wasser löslich. In Salpetersäure lösen sie sich mit gelber Farbe unter starkem Aufbrausen. Kleesäure erzeugend. Auch durch Schwefelsäure werden sie unter Aufbrausen gelöst, scheiden sich aber bei Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Die Lösung scheidet ein braunes Harz aus, wenn sie nach einiger Zeit mit Wasser gemischt wird. Mit Schwefelsäure erhitzt löst sich das Asarit mit brauner Farbe auf, ohne beim Verdünnen mit Wasser etwas fallen zu lassen; die Flüssigkeit erscheint nach und nach blau, mehr verdünnt violett und endlich weinroth, unter Abscheidung von Humus-säure. Der Verfasser glaubt, daß sich eine der Naphthalin- oder Wein-Schwefelsäure analoge Kohlenwasserstoff-Schwefelsäure bildet.

Der Haselwurz-Campher unterscheidet sich durch folgende Eigenschaften vom Asarit. Er verflüchtigt sich ohne Rückstand, stark zum Husten reizende Dämpfe verbreitend, er wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser in Würfeln und sechsseitigen Säulen gefällt, er löst sich nur langsam und ohne Aufbrausen in Salpetersäure, wiewohl die Lösung ebenfalls Klee säure enthält. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Campher eine braunrothe Lösung, aus welcher Wasser ein braunes Harz niederschlägt. Die verdünnte Auflösung enthält etwas Gerbstoff, wird durch Erhitzen weder blau noch grün, sondern braunschwarz. Geschmolzen erscheint er als eine krystallinische strahlige Masse.

Der uns durch Herrn Dr. Graeger übersandte Campher besaß folgende Eigenschaften: Er ist vollkommen weiß, durchsichtig, in sechsseitigen Prismen krystallisirt, schmilzt bei 40° Cels., gesteht bei 27°, fängt bei 280° an zu siedend, das Thermometer steigt alsbald bis auf 300°, bei welcher Temperatur der Campher zersetzt wird. Beim Erkalten erstarrt er erst bei 23° wieder. Er ist nicht sublimirbar. Zur Analyse wurde er durch nochmaliges Lösen in erwärmtem Weingeist und Krystallisiren gereinigt. Der anhängende Weingeist wurde durch Schmelzen entfernt,

Analyse:

1. 0,363 Substanz gaben 0,921 Kohlensäure u. 0,254 Wasser
2. 0,331 " " 0,331 " 0,232 "
3. 0,453 " " 1,135 " 0,313 "

Die aus den Analysen berechnete Zusammensetzung ist:

	Analyse 1.	Analyse 2.	Analyse 3.
Kohlenstoff	70,15	69,42	69,27
Wasserstoff	7,77	7,79	7,67
Sauerstoff	22,08	22,79	23,06
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Der Analyse entsprechen folgende Atome:

Atome:	Aus Atomen berechnete Analyse:		
Kohlenstoff 8 = 6,1144	=		69,48
Wasserstoff 11 = 0,6853	=		7,78
Sauerstoff 2 = 2,0000	=		22,73
			<hr/>
			99,99

Vergleichen wir die Analyse des Asarumöls mit denen des Camphers, so kann man fast mit Bestimmtheit annehmen, daß das Oel die Basis des Camphers und dieser ein Hydrat des Oeles ist. Die Formel für das Oel würde seyn $C^8 H^9 O^1$ und seine Zusammensetzung.

79,65 C

7,82 H

13,02. O

Der Verfasser der oben erwähnten Dissertation glaubte in dem wässrigen Destillate der Wurzel von *Asarum europaeum* zwei krystallinische Stoffe aufgefunden zu haben und sie ihrer verschiedenen Eigenschaften wegen trennen zu müssen. Den einen erkannte er als den schon früher bekannten Asarum-Campher, den andern nannte er Asarit (S. 297). Nach einer brieflichen Mittheilung bezweifelt jedoch Herr Dr. Graeger selbst die Existenz eines Asarits und hält dieses wahrscheinlich nur für einen klein krystallisirten Campher. Die einzige in die Augen fallende Verschiedenheit der beiden krystallinischen Stoffe, welche eine Trennung herbeigeführt hat, ist ihre verschiedene Krystallform. Eine zweite könnte ihr verschieden liegender Schmelzpunkt seyn; der des Asarits ist in der Dissertation bei $56^\circ R$. angegeben, der Schmelzpunkt des Asarum-Camphers findet sich nicht darin aufgeführt; wir fanden denselben bei $+ 40^\circ Cels$. Der Unterschied in dem Schmelzpunkte dieser Körper ist aber zu groß, um ihn einem Fehler zuschreiben zu können; wir glauben, daß erst wiederholte Versuche über die Nichtexistenz des Asarits ent-

scheiden dürfen, und halten es für denkbar im Fall die Analyse des reinen Oels unsern Schluss, daß nämlich der sogenannte Asarum-Campher das Hydrat desselben ist, bestätigt, daß das Aserit das Stearopten des Oels darstellt.

Petersilienöl.

Wird der Samen von *Apium Petroselinum* mit Wasser destillirt, so enthält das Destillat ein flüchtiges leichtes und ein schweres, campherhaltiges Oel, welches alsbald im Wasser als feine Nadeln zu Boden sinkt.

Wir erhielten selbst durch Destillation großer Quantitäten des Samens so wenig des leichten unzersetzten Oels, daß wir keine Versuche damit anstellen konnten.

Petersiliencampher.

Frischbereitetes Petersilienöl ist nach einigen Tagen, mit Wasser in Berührung, in Campher umgewandelt, durch Filtration wird dieser vom Wasser getrennt, zwischen Fließpapier getrocknet und im Weingeist gelöst, krystallisirt er in Prismen und sechsseitigen Nadeln. Er schmilzt bei 30° Cels. und erstarrt erst wieder nach sehr langer Zeit, weit unter einem Schmelzpunkt bei 21°; er siedet ohngefähr bei 300°, wird braun gefärbt und gesteht alsdann erst bei 18°; er ist nicht sublimirbar.

Analyse 1. 0,437 Substanz gaben 1,042 Kohlensäure und 0,251 Wasser.

Analyse 2. 0,4835 Substanz lieferten 1,139 Kohlensäure und 0,279 Wasser.

Die aus den Analysen berechnete Zusammensetzung ist:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	65,93	65,13
Wasserstoff	6,35	6,41
Sauerstoff	27,72	28,46
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Die den Analysen entsprechende Atomformel wird seyn:

Atome:		Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	6 = 4,5858	= 65,30
Wasserstoff	7 = 0,4361	= 6,21
Sauerstoff	2 = 2,0000	= 28,48
		<hr/> 99,99

Campheröl.

Man erhält dieses Oel von *Laurus Camphora* L. und *Dryobalanops Camphora* Colebr., indem man in den Stamm 14 bis 15 Fuß über dem Boden einen starken Einschnitt und dann eine kleine Oeffnung macht, wodurch das Oel, wenn es vorhanden ist, herausfließt. Nach der Aussage mehrerer Reisenden soll der Campher zuerst flüssig seyn, und nur durch Einwirkung der Luft nach einiger Zeit fest werden. Es ist wohl denkbar, daß das in dem flüchtigeren Eläopten gelöste Stearopten durch Verdunsten des Eläoptens ausgeschieden wird. Das Campheröl wird nur in Ostindien aus der frischen Pflanze erhalten; wir finden es leider zu unvollständig beschrieben, und zu wenig Versuche sind bis jetzt über dieses für die Campherbildung so wichtige Oel, angestellt worden, als daß man zu einer bestimmten Ansicht über die Entstehung des Camphers kommen könnte.

Gewöhnlicher Campher.

Die Existenz eines organischen Radikals, welches die Basis des Camphers, mehrerer ätherischer Oele und ihrer Verbindungen ausmacht, ist von Herrn Dumas (*Annales de chim. et de phys.* T. 48. p. 430) in einer kleinen Notiz bekannt gemacht *) und als seine Entdeckung in Anspruch genommen worden.

Wir halten es für angemessen die Versuche hier anzuführen, welche vor Bekanntwerdung der Ansprüche des Hrn.

*) Siehe die Uebersetzung der vorhergehenden Abhandlung in diesem Hefte. S. 245.

Dumas jedermann vor Augen lagen; man wird vielleicht die Quelle und den Ursprung dieser Idee daraus entnehmen können. Die Analysen des Camphers und der Camphersäure von Herrn Professor Liebig, so wie die des künstlichen Camphers, der Basis desselben und des Terpenthinöls von Herrn Dr. Oppermann hatten (Magaz. d. Ph. 34. 154) zu den folgenden Formeln geführt:

Campher	$6 (2 C + 3 H) + O.$
Camphersäure	$5 (2 C + 3 H) + 5 O.$
Künstlicher Campher	$5 (2 C + 3 H) + \text{Chl H.}$
Öel aus dem künstlichen Campher	$6 (2 C + 3 H).$
Terpenthinöl	$1 (2 C + 3 H) + H^2 O.$

Es bedarf kaum mehr als der Ansicht dieser Formeln, um der Idee eines aus $2 C + 3 H$ zusammengesetzten organischen Radikals Entstehung zu geben; aus den Formeln selbst hat aber Hr. Dumas durch eine leichte Veränderung in dem Wasserstoffgehalte, die kaum einem Beobachtungsfehler gleichkommt, eine noch einfachere entwickelt, wodurch die Zusammensetzung der Camphersäure mit der des Camphers in noch größere Uebereinstimmung kam, und er nannte deshalb eine Verbindung von $C^{10} + H^{16}$ Camphogen. Zu der Zeit wo er seine Notiz bekannt gemacht hatte, war von ihm selbst noch keine Analyse unternommen worden; seine Resultate waren rein theoretische Schlüsse, gestützt auf fremde Arbeiten, denn er führt darin das Terpenthinöl als das Hydrat des hypothetischen Camphogens noch auf, was in dem Augenblick als unrichtig sich ergab, wo er das Terpenthinöl später analysirt hatte. Auch sind von Herrn Dumas außer der Analyse des Camphers keine weiteren Versuche bekannt gemacht worden, wodurch die Existenz eines Camphogen als Basis vieler krystallisirbaren und flüssigen ätherischen Öele außer allen Zweifel gestellt würde, denn die Ab- und Zunahme im Wasserstoffgehalt des Cam-

phogens, so wie es sich aus seinen Analysen des Anis- und Pfeffermünzstearoptens herausstellt, scheint eher die Existenz dieses unveränderlichen Radikals zu widerlegen als zu bekräftigen, im Fall man nämlich voraussetzen wollte, daß die hypothetische Basis des Camphers identisch mit der Base in diesem Stearopten ist.

Wir haben uns um so mehr veranlaßt gesehen, die Analyse des Camphers mit Vorsicht zu wiederholen.

Wir badienten uns zur Analyse des gewöhnlichen käuflichen Camphers, und zwar eines sehr reinen Stückes, welches aus dem inneren Theil einer größeren Masse herausgeschnitten war.

Analyse 1. 0,5775 Substanz gaben 1,670 Kohlensäure und 0,556 Wasser.

Analyse 2. 0,4745 Campher lieferten 1,359 Kohlensäure und 0,452 Wasser.

Anal. 3. 0,432 gaben 1,233 Kohlensäure, 0,409 Wasser.

Die aus den Analysen berechnete Zusammensetzung des Camphers ist.

	Analyse 1.	Analyse 2.	Analyse 3.
Kohlenstoff	79,95	79,19	78,91
Wasserstoff	10,71	10,58	10,51
Sauerstoff	9,34	10,23	10,58
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Den Analysen werden folgende Atome entsprechen:

Atome:	Aus Atomen berechnete Analyse:	
Kohlenstoff	10 = 7,6430	= 79,28
Wasserstoff	16 = 0,9968	= 10,34
Sauerstoff	1 = 1,0000	= 10,37
		<hr/> 99,99

Diese Analysen bestätigen die Resultate von Dumas, sie weichen aber um 1 p. c. im Kohlenstoffgehalte von der Analyse desselben Körpers ab, die von Hrn. Prof. Liebig

bekannt gemacht worden ist. Die Ursache der Differenz ist nach demselben in dem Apparate zu suchen, den er damals angewendet hat: bei allen sehr kohleneichen, flüchtigen Substanzen erhält man bei Bestimmungen des Kohlenstoffs aus dem Volum der Kohlensäure einen Fehler, der den Kohlenstoffgehalt vergrößert, und um so mehr vergrößert, je kleiner die Menge der Substanz, wegen des großen Kohlenstoffgehaltes seyn muß, die der Apparat anzuwenden erlaubt, denn der Fehler wird dadurch in der Rechnung vervielfacht. Bei Körpern, welche eine kleinere Atomzahl besitzen, hat der Fehler auf die Zusammensetzung keinen Einfluß. Aus dieser Ursache ist die Analyse des salzsauren Dadyis (künstlichen Camphers) des Herrn Dr. Oppermann, die Analyse der Harnsäure von Dr. Rodweifs unrichtig geworden. Die Ursache dieses Fehlers scheint darin zu liegen, daß das poröse Kupferoxyd atmosphärische Luft einsaugt und verdichtet, welche bei der Verbrennung ausgetrieben, das Volumen des erhaltenen Gases vergrößert, indem das in der engen Röhre erkaltete Kupferoxyd diese Luft oder ein entsprechendes Volumen Kohlensäure erst nach längerer Zeit wieder aufnimmt.

Allgemeine Bemerkungen über die Analysen der vorstehenden Oele und Campherarten.

Das Verhalten der flüchtigen Oele in verschiedenen Temperaturen fand Berzelius in einer gewissen Analogie stehend mit den fetten Oelen; er nannte deshalb das durch einen bestimmten Kältegrad ausgeschiedene feste Oel Stearopten und den flüssig bleibenden Theil Eläopten.

Betrachtet man zusammenhängend die in unserer vorliegenden Arbeit aufgeführten Versuche über die flüchtigen Oele, so wird man annehmen können, daß beide Stoffe, Stearopten und Eläopten schon gebildet in der lebenden Pflanze vorhanden sind. Sie stehen in sehr verschiedenen Verhältnissen zu

einander; die *Coniferen* und *Aurantiaceen* liefern bekanntlich die reinsten Eläoptene, einige *Laurus* fast nur Stearopten. Das Verhältniß, in welchem das Stearopten zum Eläopten in den flüchtigen Oelen steht, läßt sich nicht mit Bestimmtheit angeben. In einer abgewogenen Menge können Beide niemals so von einander geschieden werden, daß man annehmen könnte, das Eläopten sey vollkommen befreit von Stearopten. Schon die Dämpfe siedenden Alcohols und Wassers werden alles flüchtige Oel mit in die Vorlage überführen, wiewohl der Siedpunkt der verschiedenen Oele ein bei weitem höher liegender ist als der des Wassers und Alcohols. Aus demselben Grunde lassen sich Stearopten und Eläopten nicht durch Destillation von einander trennen. Der Erstarrungspunkt der flüchtigen Oele ist nach der Beschaffenheit eines jeden einzelnen Oels ein verschiedener; einige scheiden schon bei $+ 10^{\circ}$ Stearopten aus und andere bedürfen mehrere Hältegrade. Vergleicht man die Analysen des unveränderten flüchtigen Oels mit denen des ausgeschiedener Stearoptens, so wird man sogleich wahrnehmen, daß ersteres mehr Sauerstoff als letzteres enthält, um so reichhaltiger an Sauerstoff müßte aber das Eläopten seyn, könnte man es rein dargestellt der Analyse unterwerfen. Das Rosenöl enthält nach Saussure Sauerstoff; das ausgeschiedene Stearopten ist eine reine Kohlenwasserstoff-Verbindung. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Stearoptene steigt von $+ 7^{\circ}$ bis 175° , der Siedpunkt liegt gewöhnlich höher als 200° , sie zersetzen sich bei dieser Temperatur. Nicht in Wasser sind sie nicht, in Alcohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen leicht löslich. Als charakteristisch hervortretende Stearoptene führen wir den gewöhnlichen Campher, das Anis- und Fenchel-Stearopten auf; Rosen-, Lavendel-, Pfefferminz- und Cubeben-Stearopten sind weniger charakteristisch unterschieden.

Man hat früher ohne Ausnahme alle krystallinische Stoffe,

welche sich aus flüchtigen Oelen ausgeschieden hatten, Campher genannt. Wir glauben aber für diese Stoffe andere, engere Grenzlinien ziehen zu müssen, und bezeichnen die soeben aufgeführten krystallinischen Stoffe mit dem Namen Stearopten, die, welche sich nur durch Einwirkung des Wassers bei einer gewissen Temperatur auf flüchtiges Oel bilden und krystallinisch ausscheiden, nennen wir Hydrate der Oele. Um diese Unterscheidungen zu rechtfertigen, machen wir besonders auf die Bereitungsart des Petersilienhydrats und die Ausscheidung des Asarum- und Terpenthinhydrats aufmerksam. Verschiedene Ansichten über diese Stoffe finden wir angeführt: Berzelius stellt schon den Asarumcampher und mehrere andere verwandte Pflanzenprodukte als eigenthümliche Stoffe unter den Namen *Asar*, *Helen*, *Anemon* etc. auf. Der Analyse war es vorbehalten, über diese Körper Aufschluß zu geben, durch sie mußte ihre Zusammensetzung und somit ihre Bildung und Eigenthümlichkeit dargethan werden. Betrachten wir die Analysen des Terpenthin- und Asarumöls und vergleichen wir sie mit den angestellten Analysen des sogenannten Terpenthincamphers und Asarumcamphers, so wird man nicht mehr zweifelhaft seyn, daß letztere die Hydrate der Oele sind.

Im äußeren Ansehen sind die Hydrate den Stearoptenen sehr ähnlich; sie sind löslich und krystallisirbar in Wasser, werden durch Alcohol, flüchtige und fette Oele gelöst, allein nicht alle aus diesen Lösungen krystallisirbar. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 30° und 150° , ihr Siedpunkt steigt bis über 200° . Bei dieser Temperatur zersetzen sie sich zum Theil. In Weingeist aufgelöst, dem Sonnenlichte ausgesetzt, scheiden sie Oel ab. Außer Asarum-, Petersilien- und Terpenthinhydrat müssen wir noch dahin die sogenannten Alant-Anemonen- und Citronencampher rechnen.

Bis jetzt haben wir nur gesehen, daß Elloptene unter den angeführten Verhältnissen sich in Hydrate verwandeln

Betrachten wir die Versuche Pfaßs, der gewöhnlichen Campher im Papinischen Digestor mit Wasser erhitzte, und fand, daß das Wasser eine bedeutende Menge aufgelöst enthielt, so könnte man vielleicht annehmen, daß auch Stearoptene dadurch in Hydrate überführbar seyen.

A N N A N G.

Petroleum, Steinöl, Naphtha

Findet sich am häufigsten in der Nähe von Vulkanen, Steinkohlen- und Thonschiefer-Lagern. Ueber seine Entstehung hat man die verschiedensten Hypothesen aufgestellt. Damas glaubt aus einer Analogie, welche dieses flüchtige Erdöl mit dem flüssigen, Faradayschen Kohlenwasserstoff gemein hat, beweisen zu können, daß es künstlich in der Erde erzeugt wird. Die Naphtha müßte demnach, wie das analoge Oel, durch Compression von brennbarem Gase entstehen.

Die Oele, welche im Handel unter dem Namen *Petroleum* vorkommen, werden nach ihren Fundorten unterschieden. Einige sind röthlich oder braun, andere farblos; sonst ist Geruch und äußeres Verhalten sich sehr ähnlich. Sie enthalten keinen Sauerstoff. Man unterscheidet besonders 2 Sorten von Petroleum, das von *Miano* und das aus *Persien*.

Steinöl von Miano. Saussure hat es untersucht: es wird nur langsam an der Luft verändert, ohne Harz auszuscheiden. Wird es mit thierischer Kohle behandelt oder mit Wasser destillirt, so verliert es seinen unangenehmen Geruch. Ein Gemisch von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure entzündet es nicht, es wird kaum durch Kochen mit rauchender Salpetersäure verändert. Es absorbirt $2\frac{1}{2}$ Volumen chlorwasserstoffsäures und eben so viel Ammoniak-Gas, es löst Schwefel, Phosphor, Jod in verschiedener Quantität auf.