Dieser Substanz muß bei acuten Fällen von Knochenerweichung wieder nachgesucht werden. Im Falle sie sich wiederfindet, müßte auch die Gegenwart von Chlor, welche in obigem Falle angedeutet war, genau geprüft werden.

Herrn Dr. Watson und Dr. Mac Intyre, welche mich in den Stand setzten, diese Untersuchung auszuführen, drücke ich hiermit meinen Dank aus, sowie Herrn Prof. Fownes für die Benutzung seines Laboratoriums in University College.

Ueber Oenanthol und dessen Zersetzungsprodukte; von *Th. G. Tilley.*

Die flüchtige, bei der Destillation des Ricinusöls erhaltene Substanz besteht, wie Bussy zeigte, aus einem aldehydartigen Körper, der zur Oenanthylsäure in demselben Verhältniß steht, wie der Aldehyd zur Essigsäure. Bussy analysirte Oenanthol und beschrieb dessen Darstellung, ohne indessen den Gegenstand weiter zu verfolgen. Dasselbe läßt sich leicht in reinem Zustande und in großer Menge durch bloße Destillation von Ricinusöl gewinnen. Das übergehende Oel wird, mit viel Wasser vermischt, abermals destillirt, wodurch mehrere fette nicht flüchtige Säuren getrennt werden. Es ist indessen durch eine Beimengung von Akrolein und anderen noch unbekannten Körpern verunreinigt. Zur Vertreibung des Akroleins, das außerordentlich flüchtig ist, erhitzt man die Flüssigkeit im Wasserbade auf 100° und leitet einen Strom von Kohlensäure durch dieselbe, bis der bekannte, furchtbare Geruch des Acroleins verschwunden ist. Man erhöht nun die Temperatur im Oelbade auf 155°, wobei die Flüssigkeit zu sieden beginnt und destillirt etwas

mehr als $\frac{2}{3}$ davon ab. Das Destillat ist reines Oenanthol, das nur Spuren von Wasser enthält, welche man durch Behandlung mit Chlorcalcium wegnehmen kann.

Das auf diese Weise erhaltene Oenanthol besaß alle von Bussy angeführten Eigenschaften und ebenso stimmen die Analysen mit denen dieses Chemikers überein.

0,2570 gaben 0,6795 Kohlensäure und 0,2940 Wasser.

In 100 Theilen :	gefunden	Atome	berechnet
Kohlenstoff	73,81	14	73,68
Wasserstoff	12,60	14	12,28
Sauerstoff	13,59	2	14,04
	<hr/> 100,00.		<hr/> 100,00.

Oenanthol siedet bei 155°, wird aber durch langes Kochen theilweise zersetzt, nimmt eine braune Farbe und etwas saure Reaction an, während der Siedepunkt steigt.

Einwirkung der Salpetersäure auf Oenanthol. Das durch Destillation in einem Kohlensäurestrom gereinigte Oenanthol wurde tropfenweise in eine Retorte mit starker Salpetersäure fallen lassen. Die Einwirkung ist sehr heftig und die Oxydation geht rasch von Statten. In der Vorlage findet man ein Gemenge von Oenanthylsäure, Capronsäure und Nitracrol und die Salpetersäure in der Retorte enthält Oenanthylsäure, Capronsäure und Oxalsäure gelöst.

Nitracrol. Diese Substanz wurde von Redtenbacher unter den Zersetzungsproducten der Choloïdinsäure mit Salpetersäure entdeckt. Dasselbe scheint bei ähnlichen Zersetzungen häufig aufzutreten, wie man aus der gelben Färbung, welche bei der Neutralisation der sauren Producte mittelst eines Alkali's entsteht, schliessen darf. Wird Oenanthol mit Salpetersäure destillirt, so findet man Nitracrol vermengt mit fetten Säuren und aufgelöst in der Salpetersäure der Vorlage. Wird dieselbe mit Wasser verdünnt, so scheidet sich auf der Oberfläche eine Schichte von Oel ab, und schwere Tropfen sinken in der Flüssigkeit zu Boden. Diese schweren Tropfen stellen nach dem Ab-

waschen mit Wasser eine farblose, in Wasser sehr schwer lösliche Flüssigkeit dar, die einen durchdringenden, starken Geruch besitzt, der leicht die Schleimhaut der Nase angreift.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° wird dasselbe zersetzt; neben salpetriger Säure geht ein anderer Körper über, den Redtenbacher Cholacrol genannt hat. Beim Vermischen mit Kalilauge nimmt dasselbe sogleich eine gelbe Farbe an und es bilden sich nach kurzer Zeit Krystalle, während ein schweres Oel ungelöst bleibt. Diese Krystalle sind ohne Zweifel das von Redtenbacher entdeckte nitracholsaure Kali, dessen Zusammensetzung nach diesem Chemiker durch die Formel :

dargestellt wird.

Cholacrol. Dieses Product der Zersetzung des Nitracrols durch Alkalien, erhält man in der Form einer klaren, etwas gelblichen Flüssigkeit, deren Geruch, im Falle er concentrirt, kaum weniger intensiv ist, als der des Nitracrols, verdünnt aber zimmtähnlich ist. Die Formel desselben ist nach Redtenbacher

Ich erhielt zu geringe Mengen von diesen Substanzen um sie analysiren zu können; ihre sehr charakteristischen Eigenschaften lassen bei mir indessen keinen Zweifel über ihre Natur bestehen.

Oenanthylsäure. Die ölartige Säure, welche beim Vermischen der Salpetersäure mit Wasser sich abscheidet, ist ein Gemenge von Oenanthylsäure und Capronsäure. Man reinigt sie durch Destillation mit Wasser und neutralisirt sie hierauf mit Baryt. Die Flüssigkeit wird hierbei gelb gefärbt, durch die Gegenwart von nitrocholsaurem Baryt. Man reinigt die die Barylsalze durch wiederholte Krystallisation aus Wasser, löst sie hierauf nochmals auf und dampft die Lösung ein, bis auf der Oberfläche eine Haut sich zu zeigen beginnt; nun überläßt man dieselbe der freiwilligen Krystallisation. Der önanthylsaure Baryt krystallisirt in lanzetförmigen Tafeln, die zuweilen

dick und hart, manchmal aber zu Gruppen von seideartigen Vegetationen sich gestalten. Man läßt die Flüssigkeit so lange freiwillig verdunsten, als noch Krystalle von diesem Aussehen sich absetzen. Sobald kleine büschelförmige Krystalle erscheinen, gießt man die Flüssigkeit ab.

Die durch mehrmalige Krystallisation gereinigten Krystalle gaben bei der Analyse dieselben Resultate, wie der früher von mir analysirte önanthylsaure Baryt, der später gleichfalls von Redtenbacher, Bussy und Williamson mit demselben Resultate untersucht wurde.

I. 0,2950 Grm. gaben 0,145 kohlen sauren Baryt.

II. 0,2255 „ „ 0,112 „ „

III. 0,443 „ „ mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,691 Kohlensäure und 0,268 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	14	42,98	42,52	„
Wasserstoff	13	6,51	6,72	„
Sauerstoff	3	11,76	12,26	„
Baryt	1	38,75	38,50	38,23.

Dies ist die Zusammensetzung des önanthylsauren Baryts *).

Capronsäure. Wenn sich aus der Lösung der beiden Barytsalze kein önanthylsaurer Baryt mehr absetzt, so trennt man die Büschel der prismatischen Krystalle und reinigt dieselben durch Umkrystallisiren. Sie wurden hierauf analysirt.

0,279 Grm. gaben 0,150 kohlen sauren Baryt.

0,4110 Grm. gaben 0,5855 Kohlensäure und 0,218 Wasser.

*) Oenanthylsaures Silberoxyd. In einer früheren Abhandlung über Oenanthylsäure habe ich angegeben, daß man durch Destillation des önanthylsauren Silberoxyds ein Oel und eine krystallinische Substanz erhalte. Diese Angabe muß indessen irrthümlich seyn, denn bei einer sorgfältigen Wiederholung des Versuchs habe ich unter den Producten nur Oenanthylsäure und eine geringe Menge einer braunen, pechartigen Substanz auffinden können.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	12	39,22	38,83
Wasserstoff	11	5,99	5,89
Sauerstoff	3	13,08	13,48
Baryt	1	41,80	41,82
		<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Krystalle sind daher capronsaurer Baryt.

In Betracht der Bildung der Capronsäure bei dieser Oxydation glaubte ich zuerst, daß „Capronal“ unter den Producten der Destillation des Ricinusöls enthalten sey. Aber ich suchte vergeblich unter den bei etwa 135° siedenden Producten darnach, und viele Analysen führten zu dem Resultate, daß die Erniedrigung des Siedepunctes von einer Beimengung von Akrolein und wahrscheinlich von Faraday's Doppelkohlenwasserstoff herrührte. Die Bildung von Oxalsäure erklärt die Entstehung der Capronsäure aus Oenanthol, und zwar :

Oxalsäure bleibt in der Retorte, aufgelöst in Salpetersäure.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Oenanthol.

Läßt man Oenanthol tropfenweise aus einer Pipette in eine Retorte mit schmelzendem Kalihydrat fallen, so entweicht Wasserstoffgas und es entsteht önanthylsaures Kali. Dasselbe wurde mit einer Säure zersetzt, die ölartige Säure abgeschieden und mit Baryt verbunden.

0,281 Grm. Barytsalz gaben 0,1395 kohlensaurer Baryt oder 38,57 pC. Baryt; die Theorie verlangt 38,75 pC.

Wirkung von Kalilauge auf Oenanthol in der Kälte.

Bussy und Williamson bemerkten, daß Oenanthol bei Berührung mit starker Kalilauge eine Aenderung erleidet, doch ermittelten sie die Natur derselben nicht. Williamson be-

merkte indessen, daß neben önanthylsaurem Kali sich ein flüchtiger kohlenstoffreicher Körper bildete.

1 Thl. Oenanthol wird auf 5—6 Thle. Kalihydrat gegossen und die Mischung in einem verschlossenen Gefäße stehen gelassen. Man erwärmt auf 120° C., wobei die Flüssigkeit dick wird. Nach 24 Stunden setzt man viel Wasser zu und entfernt alles darin lösliche. Das rückbleibende Oel wird mit einer neuen Wassermenge vermischt und damit destillirt; es geht außerordentlich langsam mit den Wasserdämpfen über und erst nach mehreren Tagen und nach dem Verdampfen einer großen Wassermenge war die Destillation vollendet. Das mit dem Wasser übergegangene Oel ist farblos, flüssig und riecht schwach nach Citronen. Es siedet bei 220°, erleidet aber dabei eine Zersetzung, indem es sich färbt und den Geruch verändert. Es ist in Wasser nur wenig löslich, es selbst nimmt etwas Wasser auf; es brennt mit heller Flamme, die nur wenig rußt. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar.

Bei der Verbrennung hat man verschiedene Vorsichtsmaßregeln nothwendig, um dieselbe vollständig zu machen. Auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt, erhält man nie übereinstimmende Resultate, und nur durch freien Sauerstoff und gleichzeitige Anwendung von chlorsaurem Kali in der Kugel erhält man sämmtlichen Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure. Dieselbe Probe gab bei 3 Analysen folgende verschiedene Resultate :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	77,7	77,1	78,4
Wasserstoff	12,7	12,7	13,1,

nach welchen sich keine Formel berechnen läßt. Ich fand zugleich Spuren von Kohlenstoff in der Kugel. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes wird die Substanz in 2 mit einander verbundenen Glaskugeln in die Verbrennungsröhre gebracht.

In die letzte Kugel a bringt man ein kleines Stück ge-

schmolzenen chlorsauren Kali's, worauf man durch Erwärmen die vordere Kugel b mit der Substanz füllt. Beim Einbringen in die Verbrennungsröhre wird die Kugel b durch einen Feilstrich getheilt, und so die Flüssigkeit in das Kupferoxyd vor dem Beginne der Verbrennung fließen gelassen. Gegen das Ende der Verbrennung wird ein Strom trocknen Sauerstoffgases durch den Apparat geleitet. Nur auf diese Weise lassen sich übereinstimmende Resultate erzielen. Die folgenden Analysen wurden mit Substanz von verschiedener Bereitung angestellt.

I. 0,334 gaben 0,975 Kohlensäure und 0,3935 Wasser.

II. 0,265 gaben 0,772 Kohlensäure und 0,328 Wasser.

	Aeq.	berechnet		I.	II.
Kohlenstoff	14	1050	79,24	79,28	79,43
Wasserstoff	14	175	13,21	13,34	13,38
Sauerstoff	1	100	7,55	7,38	7,19
		1325	100,00	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung des neuen Körpers wird daher durch die Formel : $C_{14} H_{14} O$ ausgedrückt. Die durch Kali stattfindende Zersetzung erklärt sich demnach auf die Weise, dafs aus 3 Aeq. Oenanthol 1 Aeq. Oenanthylsäure und 2 Aeq. des neuen Körpers entstehen :

Die Oenanthylsäure findet sich mit dem Kali verbunden und scheidet sich auf Zusatz einer starken Säure in solcher Menge ab, wie dieß nach obiger Zersetzung erwartet werden muß, indem man etwa $\frac{1}{3}$ des angewandten Oenanthols erhält.

Diese Zersetzung ist analog derjenigen, welche beim Einleiten von Chlorgas in Bittermandelöl stattfindet, wobei $BzO HO + 2 BzH$ oder benzoësaurer Benzoylwasserstoff entsteht. In vorliegendem Falle aber wird der gebildete Körper durch die gröfsere Verwandtschaft von Kali zu Oenanthylsäure zersetzt

und obige Verbindung, welche ich Oenanthylwasserstoff nennen will, freigemacht.

Nachdem ich meine Untersuchung gröfstentheils vollendet hatte, kam mir die Abhandlung von Dr. Williamson *) zu Gesicht. Es besteht eine hinlängliche Uebereinstimmung zwischen den von diesem Chemiker gefundenen Zahlen und den meinigen. Die geringere Menge von Kohlenstoff und die wechselnde Zusammensetzung, rühren theils von der Schwierigkeit der vollständigen Verbrennung dieses Körpers, theils von der Gegenwart von Kali in der analysirten Substanz her. Es ist nämlich ganz unmöglich, letzteres durch Waschen mit Wasser vollständig zu entfernen. Ja selbst nach mehrtägigem Sieden mit Wasser enthielt das Oel noch Spuren von Kali.

Die Bildung von önanthylsaurem Kali war indessen schon von Dr. Williamson bemerkt worden.

Oxydation des Oenanthylwasserstoffs. Um die Constitution des Oenanthylwasserstoffs festzustellen, habe ich dasselbe der Einwirkung von zwei verschiedenen Oxydationsmitteln ausgesetzt, und wie sich der Analogie mit Benzoylwasserstoff nach erwarten liefs, Oenanthylsäure als Product erhalten. Vermischt man Oenanthylwasserstoff tropfenweise mit starker Salpetersäure, so wird es aufgelöst und rasch oxydirt, wenn gleich langsamer als Oenanthol. Das einzige hierbei entstehende Product ist Oenanthylsäure.

Durch Erhitzen mit Kali wird Oenanthylwasserstoff unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt, und es entsteht Oenanthylsäure und ein pechartiger Körper. Die Zersetzung findet indessen langsam und schwierig statt.

Die in beiden Fällen gebildete Säure wurde mit Baryt neutralisirt und die Eigenschaften des so gebildeten Salzes stimmten völlig mit denen des önanthylsauren Baryts überein.

*) Diese Annalen Bd. LXI. S. 38.

0,223 Grm. aus der mittelst Salpetersäure dargestellten Säure gaben 0,1105 kohlensauren Baryt oder 38,50 pC. Baryt, die Theorie fordert 38,75.

Die Verbindungen des Oenanthyls besitzen wahrscheinlich folgende Constitution :

Oenanthyl $C_{14} H_{13} O$

Oenanthylwasserstoff $C_{14} H_{13} O + H$

Oenanthyloxyd (wasserfreie önanthylige

Säure von Liebig und Pelouze) $C_{14} H_{13} O + O$

Oenanthol $C_{14} H_{13} O + HO$

Oenanthylsäurehydrat $C_{14} H_{13} O + O_2 + HO.$

Diese Nomenclatur läßt sich annehmen, bis unsere Ansichten über diesen Gegenstand durch neue Thatsachen mehr aufgeklärt sind.

Einwirkung von Ammoniak auf Oenanthol.

Oenanthylammon. Leitet man Ammoniakgas in Oenanthol, so wird, wie Bussy bemerkt hat, dasselbe reichlich absorbirt; die Flüssigkeit erwärmt sich und wird dick; bei fortgesetzter Einwirkung des Gases nimmt die Flüssigkeit wieder ihren früheren Zustand an.

Schwefligsaures Oenanthylammoniak. Löst man Oenanthylammon in starkem Weingeist auf und leitet einen Strom von schwefliger Säure durch die Lösung, so fällt ein krystallinisches Pulver in beträchtlicher Menge nieder. Ist die alkoholische Lösung nicht zu concentrirt, so wird das Salz allmählig und in deutlicher krystallinischen Form abgesetzt. Es sind kleine Prismen, welche in der Sonne glänzen, von vollkommen weißer Farbe. In Alkohol und Wasser sind sie wenig löslich, am meisten noch in ersterer Flüssigkeit; durch Abdampfen erhält man sie nur theilweise wieder und der größte Theil wird zersetzt. Läßt man dieselben mit Wasser in der Kälte stehen, so findet eine allmähliche Zersetzung statt; beim Erhitzen mit dieser Flüssigkeit

geht dies rascher von Statten, es entweicht Oenanthol und die Flüssigkeit enthält doppeltschwefligsaures Ammoniak. Bei Gegenwart starker Säuren findet diese Zersetzung noch weit schneller statt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt das Salz, weisse Dämpfe entweichen, es schwärzt sich und verbrennt mit Flamme unter Verbreitung des Geruches nach Oenanthol.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts dieser Substanz wurde dieselbe in einer Platinschale mit Kalilauge erwärmt, das Wasser verdampft und der Rückstand mit Salpeter verbrannt. Diese Methode läßt sich ohne Schwierigkeiten ausführen, im Falle die Platinschale hinlänglich groß ist, um einen Verlust durch Sprützen beim Schmelzen zu verhindern.

0,277 Substanz gaben 0,340 schwefelsauren Baryt.

0,221 „ „ 0,240 Platinsalmiak.

Es berechnet sich hieraus die Formel :

wonach die Zusammensetzung ist :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	14	1050	43,1	„
Wasserstoff	17	212,5	8,7	„
Sauerstoff	6	600	24,7	„
Stickstoff	1	175	7,1	6,8
Schwefel	2	400	16,4	16,8
		2437,5	100,0.	

Diese Substanz ist daher dem von Redtenbacher entdeckten schwefligsauren Aldehydammoniak vollkommen analog zusammengesetzt, indem nur die Elemente des Oenanthols denen des Aldehyds substituirt sind.

Ich hielt es nicht für nöthig, den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieser Substanz zu bestimmen, da der Schwefelgehalt berechnet als schweflige Säure und der Stickstoffgehalt als Ammoniumoxyd, die Natur des neuen Körpers sogleich bestimmen

und die nahe Uebereinstimmung des gefundenen Gehaltes an diesen Elementen mit dem theoretischen keinen Zweifel an der Richtigkeit obiger Formel zuläfst.

Ich war gerade damit beschäftigt, den Gegenstand weiter zu untersuchen und hatte durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff auf Oenanthylammon sehr interessante Verbindungen dargestellt, als die Stadt, in der ich wohne, das Opfer der politischen Convulsionen wurde, welche die Gegenwart bezeichnen. Das Laboratorium, worin ich arbeitete, wurde gestürmt und Alles, was es enthielt, in der Verwirrung zerstört. Instrumente und die zu untersuchenden Substanzen wurden in Stücken umher zerstreut — ich selbst entkam nur mit Schwierigkeit. Diefs zur Entschuldigung für die Unvollkommenheit der vorliegenden Abhandlung; sobald wie möglich werde ich die Untersuchung fortsetzen.

(Phil. Mag. Vol. XXXIII. p. 81.)

Chemische Erfahrungen und Bemerkungen; von *Hermann Blumenau*.

Picrinsalpetersäure.

In den meisten Hand- und Lehrbüchern der Chemie ist angegeben, daß die Picrinsalpetersäure durch Salpetersäure nicht zersetzt werde; daß unter gewissen Umständen aber jene Säure durch Salpetersäure dennoch zersetzt wird, und zwar, wie es scheint, in Stickstoffoxyd, Oxalsäure und wahrscheinlich auch Kohlensäure, scheint wenig bekannt zu seyn und erlaube ich mir hierüber, wie über noch einige andere Verhältnisse der Picrinsalpetersäure eine kurze Notiz zu geben.