Ueber die Nelkensäure; von C. G. Williams*).

Die Zusammensetzung des sauren Bestandtheils des Nelkenöls hat verschiedene Chemiker beschäftigt. Derselbe wurde untersucht durch Dumas **), Ettling ***), Böckmann †), Stenhouse ††) und Calvi †††). Im Folgenden sind die Resultate ihrer Analysen zusammengestellt *) :

	Dumas			Ettling	Böckmann		
Kohlenstoff	68,95	68,96	69,11	71,63	71,7		
Wasserstoff	7,88	7,23	7,10	7,44	7,4		
Sauerstoff	23,17	23,81	23,79	20,93	20,9		
	Stenhouse		Calvi				
Kohlenstoff	72,24	72,02	72,7	72,4	72,7	72,7	72,6
Wasserstoff	7,21	7,41	7,0	7,0	7,0	7,3	7,3
Sauerstoff	20,55	20,57	20,3	20,6	20,3	20,0	20,1.

Dumas leitete die Formel $C_{40}H_{24}O_{10}$ ab, Ettling die Formel $C_{48}H_{30}O_{10}$, welche auch Stenhouse annahm. Weder die Dampfdichte, wie sie Dumas bestimmte, noch die Zusammensetzung des Barytsalzes, wie sie Ettling fand, stimmen mit einer dieser beiden Formeln überein, welche offenbar für ein flüchtiges Oel unzulässig sind. Gerhardt hat bereits vor längerer Zeit $C_{20}H_{12}O_4$ als die wahrscheinlichere

*) Chem. Gaz. 1858, 170.

**) Diese Ann. IX, 65; XXVII, 151.

***) Dasselbst IX, 68.

†) Dasselbst XXVII, 155.

††) Dasselbst XLV, 103.

†††) Dasselbst XCIX, 242.

*) Vgl. auch Brünig's Untersuchung in diesen Ann. CIV, 202.

Formel vermuthet, welche auch mit Ettling's Bestimmung des Barytgehaltes in dem nelkensäuren Salze in Einklang steht. Calvi's Analysen können, wenn auch die dabei erhaltenen Zahlen den von dieser Formel geforderten näher kommen, doch nicht als die Frage entscheidend betrachtet werden, da der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt zu niedrig erhalten wurden. Den oben aufgeführten Formeln entsprechen folgende Procentgehalte :

	$C_{40}H_{24}O_{10}$	$C_{48}H_{30}O_{10}$	$C_{20}H_{12}O_4$
Kohlenstoff	69,77	72,36	73,17
Wasserstoff	6,98	7,54	7,32
Sauerstoff	23,25	20,10	19,51.

Dumas fand die Dampfdichte = 6,4; dieselbe berechnet sich nach der Formel $C_{48}H_{30}O_{10}$ zu 13,77, nach der Formel $C_{40}H_{24}O_{10}$ zu 11,9 für eine Condensation auf 4 Volume, nach Gerhardt's Formel zu 5,67. — Ettling fand in dem nelkensäuren Baryt 32,8 pC. Baryt; folgende Zahlen für den Gehalt an Basis berechnen sich nach den verschiedenen Formeln :

$C_{48}H_{28}O_8, 2 BaO$	$C_{40}H_{22}O_8, 2 BaO$	$C_{20}H_{11}O_3, BaO$
28,70	31,94	33,04.

Ich habe seit längerer Zeit beabsichtigt, Versuche in der Richtung anzustellen, gewisse Derivate der Nelkensäure zu erhalten; aber vor der Anstellung dieser Versuche wollte ich mich vergewissern, welche Formel für diese Säure als die wahre anzunehmen sei. Die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate hatte ich, wegen Beschäftigung mit anderen Untersuchungen, bei Seite gelegt; die Veröffentlichung eines Aufsatzes von Cahours *), welcher die Einwirkung der Chlorverbindungen gewisser sauerstoffhaltiger Radicale auf Nelkensäure untersuchte, veranlaßt mich, jene Resultate wie sie mir vorliegen zu veröffentlichen.

*) Diese Annalen CV, 263.

Gutes Nelkenöl wurde mit mäfsig starker Kalilösung behandelt, in welcher es sich grösstentheils, bis auf etwa ein Zehnthel, löste. Die alkalische Lösung wurde mittelst eines Stechhebers getrennt, zur Beseitigung der letzten Spuren des Kohlenwasserstoffs während kurzer Zeit gekocht und nach dem Erkalten mit überschüssiger Säure versetzt, wo die Nelkensäure sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ausschied. Sie ergab, nach sorgfältigem Trocknen über Chlorcalcium, den Siedepunkt 251° C.; während einige Unzen überdestillirt wurden, änderte sich der Stand des Thermometers nur um 2° . Ettling fand den Siedepunkt 243° ; Stenhouse's Säure siedete bei 242° . In Dumas' Abhandlung findet sich als Siedepunkt 154° , aber dieß ist wohl ein Druckfehler und sollte 254° heissen. Die frisch destillirte Säure ist vollkommen farblos, wird aber, selbst in vollständig gefüllten und dicht verschlossenen Gefäßen, bald braun. Das spec. Gewicht ergab sich bei $14^{\circ} = 1,0684$. Es war vorher zu 1,079 bestimmt worden. Stenhouse's Säure hatte das spec. Gewicht 1,076. Bei der Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd und einem Strome von Sauerstoffgas erhielt ich folgende Resultate :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	73,1	73,1	C ₂₀	73,17
Wasserstoff	7,7	7,6	H ₁₂	7,32
Sauerstoff	19,2	19,3	O ₄	19,51.

Bei der Ausführung der Verbrennungen zeigte sich ein beträchtlicher Absatz von Kohle gegenüber dem Glaskügelchen, so daß ein sehr großes Volum Sauerstoffgas übergeleitet werden mußte, um diese Kohle vollständig zu verbrennen. Die zu niedrigen Kohlenstoffbestimmungen anderer Forscher rühren wahrscheinlich davon her, daß kein Sauerstoff oder nur eine ungenügende Menge desselben durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde.

Wird Nelkensäure während kurzer Zeit im Sieden erhalten, so färbt sie sich braun und hinterläßt sie bei der Destillation einen dunklen Rückstand. Es wird hiernach wahrscheinlich, daß die sehr hohe Zahl, welche Dumas für die Dampfdichte erhielt, auf einer Zersetzung der Flüssigkeit in dem Ballon beruhte. Da es mir sehr wünschenswerth erschien, die oben angegebenen Resultate durch Ermittlung der Dampfdichte zu controliren, so führte ich diese Bestimmung möglichst sorgfältig unter Anwendung eines vorher mit Wasserstoffgas gefüllten Ballons aus. Die hierbei für die Dampfdichte gefundene Zahl war 5,858; die für die Formel $C_{20}H_{12}O_4$ und eine Condensation auf 4 Volume sich berechnende ist 5,666. Die Uebereinstimmung beider Zahlen ist genügend, die Richtigkeit dieser Formel darzuthun.

Kocht man Nelkensäure mit Barytwasser, so bildet sich ein Salz, dessen Beständigkeit einen großen Gegensatz bildet zu der Leichtzersetzbarkeit der Verbindung mit Ammoniak. Das Barytsalz krystallisirt aus der wässerigen und aus der alkoholischen Lösung in kleinen perlmutterartigen Blättchen, die sehr glänzend und weiß sind. Läßt man das Salz während einiger Zeit im Wasserbad, so färbt es sich etwas. Zum Rothglühen erhitzt, hinterläßt es eine schwarze Masse, die nur schwierig weiß zu brennen ist. Das Salz wurde deshalb mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und der Baryt als schwefelsaures Salz bestimmt. Bei 100^0 getrocknet ergab der nelkensäure Baryt 33,4 pC. Baryt; Ettling hatte 32,8 gefunden; der Formel $C_{20}H_{11}BaO_4$ entsprechen 33,04 pC. Baryt.

Nach diesen Resultaten erscheint es als sicher, daß die von Gerhardt für die Nelkensäure vorgeschlagene Formel die richtige ist. Nelkensäure und Cuminsäure sind somit isomer.

Bekanntlich ist in dem Nelkenöl neben der Nelkensäure ein Kohlenwasserstoff enthalten, welcher mit Terpentinöl isomer sein soll *). Siedepunkt und spec. Gewicht wurden indessen für jenen Körper von den Eigenschaften des Terpentinöls sehr verschieden angegeben. Ettling gab den Siedepunkt zu 143° an. Ich fand denselben für ein mit großer Sorgfalt dargestelltes Präparat $= 251^{\circ}$ C., das spec. Gewicht bei $14^{\circ} = 0,9016$. Ettling fand das spec. Gewicht bei $18^{\circ} = 0,918$. Der Kohlenwasserstoff, welchen ich aus dem Nelkenöl darstellte, hat Nichts von der Schärfe des Terpentinöls und ist bei weitem weniger dünnflüssig. Schon dafs er verhältnifsmäfsig unlöslich in Alkohol ist, genügt zur Unterscheidung. In gewissen Beziehungen zeigt er grofse Aehnlichkeit mit Copaiva- und Cubebenöl. Copaivaöl hat das spec. Gewicht 0,91 (0,878 nach Gerhardt), siedet bei 245° und bedarf 25 bis 30 Theile Alkohol von 0,85 spec. Gew. zur Lösung. Cubebenöl hat das spec. Gewicht 0,929 und siedet zwischen 250 und 260° .

Der Kohlenwasserstoff aus dem Nelkenöl ergab die Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	87,7	C ₂₀ 88,23
Wasserstoff	11,9	H ₁₆ 11,77.

Gegen die meisten chemischen Agentien verhält er sich wie das mit ihm isomere Terpentinöl.

*) Vgl. auch hierüber Brünings's Untersuchung in diesen Annalen CIV, 204. D R