Vermischte chemische Mittheilungen;
von L. Chiozza *).

Ueber einige wasserfreie Säuren hat Hr. H. Malerba Untersuchungen angestellt.

Wasserfreie Oenanthylsäure $\left. \begin{matrix} C_7H_{13}O \\ C_7H_{13}O \end{matrix} \right\}$ O. — Man erhält diese Substanz durch Zusammenbringen von 6 Aeq. vollständig getrocknetem önanthylsaurem Kali und 1 Aeq. Phosphoroxychlorid. Die Einwirkung tritt von selbst ein, unter Wärmeentwicklung, und es ist kaum nöthig, gegen das Ende der Operation schwach zu erhitzen. Man verfährt im Uebrigen, wie bei der Darstellung aller wasserfreien Säuren.

Der önanthylsaure Baryt wird weniger leicht angegriffen und eignet sich nicht zur Darstellung der wasserfreien Oenanthylsäure. Die letztere ist ein farbloses Oel von 0,91 spec. Gewicht bei 14°. Sie riecht in der Kälte nur schwach und etwas an die wasserfreie Caprylsäure erinnernd; erwärmt riecht sie aromatisch. In unvollkommen verschlossenen Gefäßen aufbewahrt nimmt sie einen ranzigen Geruch an. Durch Alkalien wird sie in derselben Weise, wie alle wasserfreien Säuren, zersetzt. Durch Ammoniakflüssigkeit wird sie zu Oenanthylamid.

0,333 Grm. Substanz gaben 0,845 Kohlensäure und 0,315 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	69,0	69,4
Wasserstoff	10,5	10,7.

Benzoyl-Oenanthylat $\left. \begin{matrix} C_7H_{13}O \\ C_7H_5O \end{matrix} \right\}$ O erhält man leicht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf önanthylsaures Kali. Es ist

*) Die Formeln in diesen Mittheilungen sind in Gerhardt's Schreibweise.
D. R.

ein farbloses Oel von 1,043 spec. Gewicht; sein Geruch ist dem der wasserfreien Oenanthylsäure ähnlich. Frisch bereitet verhält es sich gegen Reagenspapier vollkommen neutral; der Luft ausgesetzt erfüllt es sich rasch mit Krystallen von Benzoësäure.

0,337 Grm. Substanz gaben 0,888 Kohlensäure und 0,230 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	71,9	72,0
Wasserstoff	7,6	7,6.

Das *Cumyl - Oenanthylat* $\left. \begin{matrix} C_7H_{15}O \\ C_{10}H_{11}O \end{matrix} \right\}$ O erhält man in entsprechender Weise, wie die vorhergehende Substanz. Es ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser, und riecht ähnlich wie die wasserfreie Oenanthylsäure, doch etwas aromatischer.

0,313 Grm. Substanz gaben 0,850 Kohlensäure und 0,232 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	74,0	74,0
Wasserstoff	8,2	8,6.

Oenanthylamid. — Setzt man wasserfreie Oenanthylsäure zu concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so verdickt sich erstere sogleich und wird zu einer weissen, aus kleinen Nadeln bestehenden krystallinischen Masse. Die letztere ist Oenanthylamid; um dasselbe rein zu erhalten genügt es, es aus siedendem Wasser umzukrystallisiren, aus welcher Lösung es sich in perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. Es schmilzt bei 95°; bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich unzersetzt.

0,167 Grm. Substanz gaben 0,400 Kohlensäure und 0,175 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	64,8	65,1
Wasserstoff	11,6	11,6.

Wasserfreie Stearinsäure $\left. \begin{smallmatrix} C_{17}H_{33}O \\ C_{17}H_{33}O \end{smallmatrix} \right\} O$. — Diese Verbindung wurde nach dem für die Darstellung der wasserfreien Säuren überhaupt gültigen Verfahren erhalten, aber es hat einige Schwierigkeiten, das Product von einer gewissen Menge Stearinsäurehydrat zu befreien, dessen Bildung sich nicht vermeiden läßt.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,855 Kohlensäure und 0,338 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	77,7	78,5
Wasserstoff	12,5	12,6.

Benzoyl - Stearat $\left. \begin{smallmatrix} C_{17}H_{33}O \\ C_7H_5O \end{smallmatrix} \right\} O$ erhält man, indem man äquivalente Mengen stearinsaures Kali und Chlorbenzoyl im Oelbade erhitzt, bis der Geruch nach dem letzteren gänzlich verschwunden ist. Man zieht dann die Masse mit siedendem wasserfreiem Aether aus; die filtrirte Lösung giebt bei dem Erkalten glänzende, bei 70° schmelzende Blättchen der genannten Verbindung.

0,277 Grm. Substanz gaben 0,784 Kohlensäure und 0,267 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	77,1	77,0
Wasserstoff	10,3	10,1.

Benzoyl - Myristat $\left. \begin{smallmatrix} C_{14}H_{27}O \\ C_7H_5O \end{smallmatrix} \right\} O$ erhält man in entsprechender Weise, wie die vorhergehende Verbindung; es scheidet sich aus der Lösung in siedendem Aether bei dem Abkühlen und Verdunsten derselben in glänzenden und vor dem Trocknen durchsichtigen Blättchen ab. Es schmilzt bei 38° zu einer farblosen, bei 36° erstarrenden Flüssigkeit.

Hr. A. Biffi hatte die *Amidverbindungen der Pyroweinsäure* untersucht, ehe er von der Abhandlung Arppe's *) über diesen Gegenstand Kenntnifs hatte. Die Resultate, welche er in Hinsicht auf das *Pyrotartrimid* erhielt, stimmen vollkommen mit den von dem genannten Chemiker erhaltenen überein.

Das Pyrotartrimid läßt sich leicht durch Destillation des pyroweinsauren Ammoniaks erhalten. Es bildet kleine weisse Blättchen, die im Wasserbade schmelzen. Die Analyse derselben gab folgende Resultate, welche mit der Formel $\left. \begin{matrix} C_5H_5O_2 \\ H \end{matrix} \right\} N$ übereinstimmen.

0,395 Grm. Substanz gaben 0,767 Kohlensäure und 0,230 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	52,9	53,1
Wasserstoff	6,5	6,2.

Durch Anwendung des entsprechenden Anilinsalzes an der Stelle des pyroweinsauren Ammoniaks erhielt Hr. Biffi das *Pyrotartranil*. Man braucht das Salz in einer kleinen Retorte nur etwa 15 Minuten im Sieden zu erhalten; es geht etwas Wasser und Anilin über, und man erhält als Rückstand ein schweres Oel, welches lange Zeit flüssig bleibt und endlich zu kleinen, rosettenförmig gruppirten Krystallen wird. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser; beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet es sich in kleinen weissen Krystallen aus. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet es sich in ölförmigen Tröpfchen aus, welche beim Erkalten rosettenförmig krystallisiren. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Es schmilzt bei etwa 104° und beharrt noch einige Zeit nach dem Erkalten in dem flüssigen Zustand. Die Analyse

*) Diese Annalen LXXXVII, 228.

dieser Verbindung ergab Zahlen, welche der Formel $\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{N} \\ \text{O} \end{matrix} \right.$ genau entsprechen.

0,350 Grm. Substanz gaben 0,8975 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	69,9	69,8
Wasserstoff	6,0	5,8.

Nach dem Auflösen des Pyrotartranils in Ammoniak und Eindampfen der Lösung im Wasserbade bis zu Syrupconsistenz erhält man beim Erkalten und ruhigen Stehen kleine weiße Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Diese Verbindung scheint der Aminsäure zu entsprechen. Bei der Analyse derselben gaben 0,272 Grm. Substanz 0,635 Kohlensäure und 0,166 Wasser, entsprechend der Formel :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	63,6	63,7
Wasserstoff	6,7	6,3.

Es scheint hiernach, daß das pyrotartranilsaure Ammoniak seine Base sehr leicht verliert und zu freier Anilsäure wird. Man kennt übrigens mehrere ähnliche Zersetzungen.

Setzt man salpetersaures Silber zu einer Lösung von pyrotartranilsaurem Ammoniak, so erhält man einen klein-körnig-krystallinischen Niederschlag, welcher sich bei der Einwirkung des Lichtes leicht bräunt. Bei der Analyse ergab dieses Salz Zahlen, die mit der Formel des pyrotartranilsauren Silbers

0,320 Grm. Substanz gaben 0,493 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	42,0	42,3
Wasserstoff	3,2	3,2.

Hr. Biffi erhielt noch eine andere neue Anilidverbindung, das *Sulfophenylanilid*. Man erhält sie leicht durch Einwirkung des Sulfophenylchlorürs $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)$ auf das Anilin. Die Einwirkung geht von selbst unter Wärmeentwicklung vor sich, und man erhält eine öartige Substanz, welche aus der alkoholischen Lösung in prächtigen Prismen mit Pyramidenflächen krystallisirt, die schwach-rosenroth gefärbt sind und kleinen Amethystkrystallen ähnlich sehen. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht in Alkohol, auch in Aether, aber sie lösen sich nur sehr wenig in Wasser. Trockenes Sulfophenylanilid schmilzt bei 110° ; in siedendem Wasser schmilzt es gleichfalls zu einer öartigen Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser.

0,207 Grm. Substanz gaben 0,469 Kohlensäure und 0,095 Wasser.

0,248 Grm. Substanz gaben so viel Ammoniak, um 9 CC. einer Säure zu neutralisiren, von welcher 5 CC. 0,01073 Stickstoff entsprachen.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	61,8	61,8
Wasserstoff	5,0	4,7
Stickstoff	6,0	6,0.

Hr. Biffi beabsichtigt, die Untersuchung der Derivate der Pyroweinsäure noch weiter fortzusetzen.

Gelegentlich einer ganz localen Frage fand sich Hr. A. Frapoli zu *Untersuchungen über Mehl und Kleie* veranlaßt, und den Werth verschiedener Mittel zu prüfen, welche man vorgeschlagen hat, um die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kreie zu benutzen. Um vergleichbare Resultate zu er-

halten, begann er seine Untersuchung mit der Bestimmung des Stickstoffgehalts des gebeutelten Mehls und der davon getrennten Kleie.

Das Wasser wurde bestimmt, indem das Mehl und die Kleie während 2 Stunden in einem Oelbad auf 110 bis 120° erhalten wurden.

Der hauptsächlichste Zweck der Untersuchung war, die Menge der plastischen Nahrungsmittel zu ermitteln, welche man der Kleie durch Waschen mit Wasser bei 40° entziehen kann.

Die Analyse des Mehls von normaler Feuchtigkeit ergab folgende Zahlen :

- I. 1,058 Mehl gaben 0,151 Platin.
- II. 0,596 Mehl gaben 0,100 Platin.
- III. 0,690 Mehl gaben so viel Ammoniak, um 7,5 CC. Säure zu neutralisiren, von welcher 5 CC. 0,093 Stickstoff entsprechen.
- IV. 0,599 Mehl gaben so viel Ammoniak, um 6,5 CC. solcher Säure zu neutralisiren.
- V. 0,465 Grm. Mehl gaben 7,5 CC. Stickgas bei 10° und 750^{mm} Barometerstand.

Diese Resultate geben in Procenten ausgedrückt :

	I.	II.	III.	IV.	V.	im Mittel
Stickstoff	2,01	2,03	2,46	2,33	1,91	2,10,

was 13,10 pC. stickstoffhaltigen Substanzen entspricht, unter der Voraussetzung, daß diese 16 pC. Stickstoff enthalten.

Das während 2 Stunden auf 110 bis 120° erhitzte Mehl verlor hierbei 13,18 pC. Wasser.

Die Analyse der Kleie von gleicher Feuchtigkeit ergab die folgenden Resultate :

- I. 0,683 Kleie gaben so viel Ammoniak um 12 CC. Säure zu neutralisiren.
- II. 0,639 Kleie gaben so viel Ammoniak um 11 CC. Säure zu neutralisiren.

III. 0,706 Kleie gaben so viel Ammoniak um 13 CC. Säure zu neutralisiren.

Diese Resultate geben in Procenten ausgedrückt :

	I.	II.	III.	im Mittel
Stickstoff	3,51	3,12	3,39	3,34,

entsprechend 20,8 pC. stickstoffhaltiger Substanzen, unter der gleichen Voraussetzung, daß die letzteren 16 pC. Stickstoff enthalten.

Bei zweistündigem Erhitzen auf 110 bis 120° verlor die Kleie 14,07 pC. Wasser.

Die Kleie wurde mit ihrem vierfachen Gewicht Wasser von 40° ausgewaschen; die trübe Flüssigkeit, welche etwas Stärkmehl suspendirt enthielt, wurde durch ein Tuch filtrirt und zur Trockne abgedampft, der Rückstand dann bei 100° getrocknet. Die auf diese Art der Kleie entzogenen Substanzen betrugen nahezu 20 pC. von dem Gewichte der letzteren, aber es war wahrscheinlich, daß sie verhältnißmäßig mehr Wasser enthielten, als die Kleie selbst. Die durch Wasser ausgezogenen Substanzen hatten das Ansehen wie getrockneter Leim und einen angenehmen, an den von Brodkruste erinnernden Geruch.

I. 0,469 Grm. dieser Substanzen gaben so viel Ammoniak, als 6,50 CC. der angewendeten Säure entspricht.

II. 0,460 Grm. derselben Substanzen gaben 8,25 CC. Stickgas bei 13° und 747^{mm} Barometerstand.

Diese Resultate geben in Procenten ausgedrückt :

	I.	II.	im Mittel
Stickstoff	2,13	2,07	2,10,

entsprechend 13,4 pC. stickstoffhaltiger Substanzen.

Von der nach dem Auswaschen rückständigen Kleie, gleichfalls nach dem Trocknen bei 100°, gaben I. 0,566 Grm. so viel Ammoniak als 11,5 CC. und II. 0,550 Grm. so viel Ammoniak als 9,5 CC. der angewendeten Säure entspricht; in Procenten :

	I.	II.	im Mittel
Stickstoff	3,0	2,8	2,9,

entsprechend 18 pC. stickstoffhaltiger Substanzen.

Es geht aus diesen Analysen hervor, daß das Wasser der Kleie nur einen kleinen Theil (etwa $\frac{1}{4}$) der darin enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen entzieht.

Hr. C. Calvi untersuchte *die Producte der trockenen Destillation des fettsauren Kalks*, in der Hoffnung, einiges Licht über das Verhalten der Kalksalze zweibasischer Säuren bei höherer Temperatur zu verbreiten. Die Angaben, welche in dieser Beziehung vorliegen, stimmen in der That nur wenig unter sich überein; während z. B. die Zersetzung des camphersauren Kalks unter diesen Umständen eine sehr einfache ist und derselbe zu kohlenurem Kalk und Phoron wird, ergibt der korksaure Kalk bei der trockenen Destillation ein sehr complicirtes Zersetzungsproduct. Ebenso ist es mit dem bernsteinsauren Kalk, dessen Zersetzung indess noch nicht genügend untersucht worden ist.

Da die Darstellung des fettsauren Kalks ziemlich langwierig ist, konnte man leider nicht mit hinlänglich großen Mengen desselben arbeiten, um eine vollständige Untersuchung der Destillationsproducte durchzuführen. Es geht indessen aus den Versuchen, welche Hr. Calvi anstellte, hervor, daß der fettsaure Kalk ein anderes Verhalten als der camphersaure zeigt. In kleinen Mengen der trockenen Destillation unterworfen gab der erstere ein Oel, welches bei 80° zu sieden begann, dessen Siedepunkt indess bis über 200° stieg. Das zwischen 80 und 90 Uebergehende wurde besonders aufgefangen; zwischen 90 und 150° gingen kaum einige Tropfen Flüssigkeit über; die zuletzt, bei 150 bis 160° und dann bei 190 bis 200° übergehenden Portionen Destillat wurden gleichfalls besonders aufgefangen.

Die ersten, bei 85° siedenden Portionen des Destillats hatten einen angenehmen und ätherartigen Geruch nach Früchten; sie waren theilweise in Wasser löslich. Bei der Analyse derselben gaben 0,178 Grm. Substanz 0,375 Kohlensäure und 0,235 Wasser; in Procenten ausgedrückt :

Kohlenstoff	57,2
Wasserstoff	14,7
Sauerstoff	27,9.

Von den bei 90° siedenden Portionen, deren Eigenschaften denen der vorhergehenden Portionen ähnlich waren, gaben 0,205 Grm. 0,402 Kohlensäure und 0,240 Wasser, in Procenten :

Kohlenstoff	53,4
Wasserstoff	13,4
Sauerstoff	33,1.

Offenbar gehen diese Analysen auf ein Gemenge mehrerer Substanzen, unter welchen das Aldehyd der Propionsäure enthalten zu seyn scheint. Wenn man die bei 80 bis 90° siedende Flüssigkeit mit Kali-Kalk und dann mit einer Säure behandelt, zeigt sich in der That der Geruch nach Propionsäure.

Die zwischen 156 und 160° siedenden Portionen besitzen einen dem des Oenanthols ziemlich ähnlichen Geruch; sie ergaben bei der Analyse Zahlen, welche den von der Formel des Oenanthols geforderten ziemlich nahe kommen.

Die bei 190 bis 200° siedenden Portionen enthalten mehr Kohlenstoff; diejenigen, deren Siedepunkt über 200° liegt, wurden nicht genauer untersucht.

- I. Von der zwischen 150 und 160° siedenden Flüssigkeit gaben 0,227 Grm. 0,615 Kohlensäure und 0,226 Wasser.
- II. Von der bei 190 bis 200° siedenden Flüssigkeit gaben 0,168 Grm. 0,458 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

	I.	II.	Oenanthol
Kohlenstoff	73,8	74,3	73,7
Wasserstoff	10,2	11,1	12,2.

Aufser diesen flüssigen Zersetzungsproducten tritt bei der trockenen Destillation des fettsauren Kalks auch freier Wasserstoff auf, welcher sich, wie Hr. Calvi erkannte, dabei in erheblicher Menge entwickelt.

Hr. C. Banfi untersuchte die *Zersetzung des Santonins durch Kali*.

Setzt man Santonin zu schmelzendem Kali, so färbt sich dieses intensiv roth. Bei dem Erhitzen des Gemenges wird die Färbung noch dunkler, und gleichzeitig entwickelt sich in großer Menge ein brennbares Gas (wahrscheinlich reines Wasserstoffgas). Die so erhaltene Masse wurde mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und der Destillation unterworfen. Während der Neutralisation des Gemenges scheidet sich eine erhebliche Menge einer harzartigen Substanz ab, welche unzersetztes Santonin zu seyn scheint. Das Destillationsproduct zeigte saure Reaction; nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Eindampfen zu Syrupconsistenz war es nicht zum Krystallisiren zu bringen. Bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung dieses Natronsalzes bildete sich ein weißer Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von reducirtem Silber leicht bräunte. Dieses Kennzeichen, ebenso wie der Geruch des Destillats vor dem Neutralisiren, deutet auf die Anwesenheit von Ameisensäure unter den Producten der Zersetzung des Santonins durch Kali. Die mit Silbersalz versetzte Flüssigkeit gab nach wiederholtem Eindampfen und Filtriren zuletzt kleine weißse Warzen von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des propionsauren Silbers.

Außer der Ameisensäure und Propionsäure scheint sich bei dieser Zersetzung des Santonins auch Essigsäure zu bilden, aber diese liefs sich nicht im reineren Zustande darstellen und durch die Analyse mit Bestimmtheit nachweisen.

In der Voraussetzung, daß Essigsäure und Propionsäure die hauptsächlichsten Zersetzungsproducte des Santonins seyen, untersuchte Hr. Banfi, ob das Santonin nicht durch die Einwirkung des Kalis zu Angelicasäure umgewandelt werde. Man weiß bekanntlich, daß unter denselben Umständen die letztere Säure leicht sich zu Essigsäure und Propionsäure spaltet, und im Uebrigen ist

Aber der Versuch ergab keine Unterstützung für diese Hypothese.

Chemische Notizen; von P. Bolley.

1) Ueber die Salzsäure als Reagens auf den Bleigehalt englischer Schwefelsäure.

Ehe mir die Notiz Löwenthal's *) bekannt geworden war, hatte ich ebenfalls die Beobachtung gemacht, daß starke Salzsäure in gewöhnlicher englischer Schwefelsäure eine ganz auffallend starke Trübung hervorbringt und daß diese vom Bleigehalt der Schwefelsäure herrührt; aber ich habe die Mittheilung derselben unterlassen, weil ich gleichzeitig fand, daß sie *nicht neu* ist.

Hayes **) berichtet, daß eine Lösung von schwefelsaurem Bleioxyd in Schwefelsäure durch Zusatz von Salzsäure getrübt werde, weil das gebildete Chlorblei in kaltem Vitriolöl

*) Journ. f. pract. Chemie 1853, Nr. 21.

**) Sill. Am. Journ. of Science XVII, 195; Gmelin's Handb. III, 130.