lien ist das andere Atom Wasserstoff durch das Alkalimetall substituirt, z. B. $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{K} \end{smallmatrix}\right\}\text{S}_2\text{O}_4$. — Die Acetone leiten sich von demselben Typus ab und werden angesehen als Aldehyde, worin die Stelle des zweiten At. Wasserstoff ein Alkoholradical eingenommen hat, z. B. $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right\}$. — Nach dieser Anschauung läßt sich aber nicht das Bestehen der Verbindungen der zweifach-schwefligsauren Alkalien mit den Acetonen erklären, denn die Stelle des At. Wasserstoff, welches durch das Alkalimetall vertreten werden soll, ist bereits von einem Alkoholradical besetzt.

Würde man aber die Formel für Aceton $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \end{smallmatrix}\right\}$ schreiben — also wie beim Gaultheriaöl das Methyl im Säureradical selbst 1 At. Wasserstoff substituierend annehmen — so wäre damit die angedeutete Schwierigkeit gehoben und die rationelle Formel für das schwefligsaure Aceton-Natron :

Ueber den Caprylaldehyd; von *Demselben*.

Vor einigen Jahren theilte Bouis mit, dafs sich bei der Destillation der Ricinusölsäure mit Kalihydrat Caprylalkohol *) oder Oenanthylalkohol **) bilde. Spätere Untersuchungen liefsen es unentschieden, welcher von beiden Alkoholen auf diesem Wege erhalten werde.

*) Compt. rend. XXIII, 141.

**) Institut 1851, 258.

Moschnin^{*)}, Cahours^{**)} und Bouis^{***)} wollten den ersteren erhalten haben, Wills^{†)} und Railton^{††)} dagegen den letzteren.

Nach meinen Beobachtungen erhält man bei der Destillation verschiedener Arten Ricinusöl oder der daraus dargestellten Seifen mit Kalihydrat weder Caprylalkohol noch Oenanthylalkohol, sondern Caprylaldehyd.

Der größte Theil der bei dieser Operation erhaltenen Flüssigkeit liefs sich durch Destillation auf den constanten Siedepunkt von 178° bringen; er war farblos, besafs einen angenehmen aromatischen Geruch, ein spec. Gew. von 0,820, und überhaupt die von den übrigen Chemikern angegebenen physikalischen Eigenschaften.

Ein leichtes Mittel, die Aldehyde und Acetone zu erkennen, bietet ihre Fähigkeit dar, mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen zu bilden; keiner der bis jetzt bekannten Alkohole zeigt ein ähnliches Verhalten. — Wird sogenannter Caprylalkohol oder Oenanthylalkohol mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali oder Natron geschüttelt, so erstarrt bald die ganze Flüssigkeit durch Ausscheidung einer Menge Krystalle, welche schwefligsaures Caprylaldehyd-Kali oder -Natron sind.

Die Bildung dieser Krystalle geht so leicht vor sich, dafs man den Caprylaldehyd am vortheilhaftesten aus den rohen Destillationsproducten mittelst eines zweifach-schwefligsauren Alkalis abscheidet. Der erhaltene Krystallbrei wird zwischen oft erneutem Papier ausgepresst, mit kaltem Weingeist abge-

^{*)} Diese Annalen LXXXVII, 111.

^{**)} Compt. rend. XXXIX, 254.

^{***)} Ebendasselbst XXXVIII, 935.

^{†)} Quarterly Journ. of the Chem. Soc. VI, 208.

^{††)} Ebendasselbst VI, 307.

waschen und über Schwefelsäure getrocknet; beim Auflösen in heißem Wasser scheidet sich reiner Caprylaldehyd ab, den man mit Chlorcalcium entwässert und noch einmal mit eingesenktem Thermometer rectificiren kann.

Diese Verbindungen des Caprylaldehyds lassen sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen; außerdem dunsten sie fortwährend, wenn auch nur in geringer Menge, schweflige Säure ab; es war daher vorherzusehen, daß die Analyse nicht richtige Zahlen für das Verhältniß des Caprylaldehyds zum zweifach-schwefligsauren Alkali geben würde. Die Zersetzung erstreckt sich jedoch nicht auf die organische Substanz, welche sie enthalten, und das Verhältniß des Kohlenstoffs zum Wasserstoff und Sauerstoff, das durch die Verbrennung gefunden wurde, mußte den Beweis für meine oben aufgestellte Behauptung liefern.

Das Kali wurde durch Glühen der Verbindung erst für sich, dann mit Schwefelsäure in schwefelsaures Salz übergeführt und als solches gewogen.

Die schweflige Säure wurde mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Schwefelsäure verwandelt, und mit Chlorbarium diese gefällt.

Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Bleioxyd und Sauerstoffgas.

1) 1,3605 Grm. Substanz lieferten 0,508 schwefels. Kali
= 20,17 pC. Kali.

2) 0,5918 Grm. Substanz lieferten 0,2195 schwefels. Kali
= 20,04 pC. Kali.

3) 1,476 Grm. Substanz lieferten 1,427 schwefels. Baryt
= 26,6 pC. schweflige Säure.

4) 1,298 Grm. Substanz lieferten 1,2596 schwefels. Baryt
= 26,7 pC. schweflige Säure.

5) 1,626 Grm. Substanz lieferten 1,5661 schwefels. Baryt = 26,5 pC. schweflige Säure.

6) 0,5708 Grm. Substanz lieferten 0,736 Kohlensäure und 0,343 Wasser = 35,16 pC. C und 6,67 pC. H.

	berechnet		gefunden			Mittel
KO	47	18,3	20,17	20,04	—	20,1
2 SO ₂	64	24,9	26,6	26,7	26,5	26,6
C ₁₆	96	37,8	35,16	—	—	35,16
H ₁₈	18	7,0	6,67	—	—	6,67
O ₄	32	12,0	—	—	—	11,47
	257	100,0				100,00.

Aus der Vergleichung der gefundenen mit den berechneten Zahlen folgt, dafs die Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Kali verunreinigt war und dafs letzteres durch Verdunsten schweflige Säure verloren hatte, denn die gefundenen 20,1 Kali müßten 27,3 schweflige Säure geliefert haben. Nichts desto weniger entsprechen die bei der Verbrennung gefundenen Zahlen der Zusammensetzung des Caprylaldehyds; wird nämlich der für Kali und schweflige Säure gefundene Werth 46,7 von 100 abgezogen, so bleibt für den Caprylaldehyd und 2 At. Wasser 53,3; und berechnet man den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, welchen die Verbrennung für diese 53,3 Theile ergab, auf 100, so hat man in der That :

Caprylaldehyd + 2 At. aq.		gefunden	Caprylalkohol + 2 At. aq.	
	C ₁₆ H ₁₈ O ₄			C ₁₆ H ₂₆ O ₄
C ₁₆	65,7	65,9		64,8
H ₁₈	12,3	12,5		13,5
O ₄	22,0	21,5		21,7.

Die unangenehmen Eigenschaften dieser Verbindungen des Caprylaldehyds, mit zweifach-schwefligsauren Alkalien sich nicht unkrystallisiren zu lassen, veranlafste mich, den Caprylaldehyd selbst zu analysiren.

Der dazu verwandte Caprylaldehyd wurde jedesmal unmittelbar vor der Analyse rectificirt und nur der constant bei 178° siedende Theil benutzt. Die Verbrennung wurde mit gekörntem Kupferoxyd ausgeführt und zuletzt das reducirte Kupfer mit trockenem Sauerstoffgas wieder oxydirt.

- I. 0,239 Grm. lieferten 0,6525 Kohlensäure und 0,2675 Wasser = 74,47 pC. C und 12,43 pC. H.
- II. 0,2195 Grm. lieferten 0,2455 Wasser (Kohlensäurebestimmung verunglückte) = 12,43 pC. H.
- III. 0,2205 Grm. lieferten 0,604 Kohlensäure und 0,26 Wasser = 74,7 pC. C und 13,1 pC. H.
- IV. 0,218 Grm. lieferten 0,598 Kohlensäure und 0,257 Wasser = 74,8 pC. C und 13,1 pC. H.

	I.	II.	III.	IV.
C	74,45	—	74,7	74,8
H	12,43	12,43	13,1	13,1.

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des Caprylaldehyds, nicht mit der des Caprylalkohols :

	Caprylaldehyd $C_{16}H_{16}O_2$	Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$
C_{16}	75,0	73,84
H_{16}	12,5	13,84
O_2	12,5	12,32
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,00.

Der Caprylaldehyd wird sauer an der Luft, wie die übrigen Aldehyde; Railton leitete durch denselben (welchen er für Oenanthylalkohol hielt) während des Siedens Sauerstoff und erhielt so eine große Menge Säure.

Wäre der in Rede stehende Körper wirklich Caprylalkohol, so müßte sich der wahre Aldehyd durch oxydirende Substanzen daraus darstellen lassen. Als ich ihn mit einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirte, war ein Theil in eine Säure übergeführt; die größte Menge war nicht verändert, denn bei der Analyse dieses Products,

welches durch Darstellung der Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Kali gereinigt wurde, lieferten :

0,2345 Grm. Substanz 0,6405 Kohlensäure und 0,2675 Wasser = 74,49 pC. C und 12,67 pC. H.

Die hier angeführten Thatsachen scheinen mir hinlänglich zu beweisen, daß bei Behandlung der ricinusölsauren Salze mit schmelzendem Kalihydrat Caprylaldehyd entsteht. Die von den oben genannten Chemikern angestellten Analysen und Versuche sprechen dagegen sehr zu Gunsten der alkoholischen Natur dieses Products.

Wir wissen noch zu wenig von den zu den Reihen der fetten Säuren gehörenden Aldehyden, namentlich von den mit höherem Atomgewichte, um diese Widersprüche jetzt schon heben zu können. Es scheint mir deshalb der beste Weg, zu entscheidenden Resultaten zu gelangen, der zu seyn, daß man den Caprylaldehyd mit dem nahestehenden Oenanthol einer vergleichenden Untersuchung unterwirft.

Zur Nachweisung von Blutspuren auf chemischem Wege;

von *H. Zollikofer* in Carlsruhe.

Es möchte scheinen, daß durch die Anwendung des *an sich* wohl empfindlichsten Reagens auf Blut, nämlich des Mikroskops, die Chemie dabei in den Hintergrund gedrängt worden wäre. Allein es geht diesem Instrumente in unserem Falle, wie leider fast allen bisher angegebenen chemischen Methoden zur Erkennung von Blutspuren : beide sind entweder von nur beschränkter Anwendbarkeit, oder in vielen Fällen sogar unbrauchbar. Das Mikroskop ist und bleibt wohl der sicherste