Worin die Verunreinigungen bestehen, kann natürlich nicht mit Sicherheit angegeben werden. Aber auch bei der Destillation des önanthsauren Kalkes treten Producte auf, die bei weit niedrigerem Siedepunkte eine dem Oenanthaceton sehr ähnliche Zusammensetzung besitzen und nur durch sehr häufige Destillationen zu entfernen sind. Wir geben hier die procentische Zusammensetzung zweier Producte, welche beide ölförmig waren und nach mehreren Destillationen fast vollständig zwischen den angegebenen Graden destillirten :

- I. Siedep. 210° bis 225° . 0,229 Grm. lieferten 0,654 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.
 II. Siedep. 235° bis 240° . 0,263 Grm. lieferten 0,751 Grm. Kohlensäure und 0,300 Grm. Wasser.

	I.	II.
C	77,9	77,9
H	12,6	13,0.

Vielleicht bestehen diese Verbindungen im Wesentlichen aus :

$C_{24}H_{24}O_2$ (C=78,2; H=13,0) u. $C_{22}H_{22}O_2$ (C=77,6; H=12,9).

21. Ueber einige Producte der trockenen Destillation des buttersauren Kalkes ;

von *H. Limpricht*.

In der vorhergehenden Untersuchung sind einige Beobachtungen mitgetheilt, welche andeuten, daß außer Aldehyd und Aceton noch andere flüssige und feste Producte bei der trockenen Destillation der fettsauren Salze auftreten. Chancel führte schon in seiner Abhandlung über Butyral und

Butyron an, daß zugleich mit diesen aus buttersaurem Kalk ein gelbliches, erst bei 225° bis 230° siedendes Oel gewonnen werde, welches keinen Sauerstoff zu enthalten scheine, da Kalium blank darin bleibe. Von einer ähnlichen Flüssigkeit besaß ich etwa 100 Grm.; sie war beim Schütteln des rohen Destillats von buttersaurem Kalk mit saurem schwefligsaurem Alkali, um Butyral und Butyron möglichst zu entfernen, ungelöst geblieben, besaß eine gelbe Farbe und nicht unangenehmen ätherischen Geruch. Durch sehr oft wiederholte fractionirte Destillationen konnten daraus drei Verbindungen in reinem Zustande abgeschieden werden: Butyron, eine bei 180° und eine bei 222° siedende Flüssigkeit. Vielleicht kommen noch andere Verbindungen, deren Siedepunkte zwischen 144° und 222° liegen, darin vor, ich mußte aber von ihrer Isolirung abstehen, weil dazu weit mehr von der Flüssigkeit erforderlich gewesen wäre.

Methyl-Butyron $C_{16}H_{16}O_2$. Farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 180° siedet und bei 16° das spec. Gew. 0,827 besitzt; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

0,1407 Grm. lieferten 0,388 Grm. Kohlensäure und 0,158 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel			
	$C_{16}H_{16}O_2$		Gefunden
C_{16}	96	75,0	75,2
H_{16}	16	12,5	12,4
O_2	16	12,5	
	128	100,0.	

Natrium löst sich bei gelindem Erwärmen unter heftiger Wasserstoffentwicklung darin zu einer beim Erkalten fest werdenden Masse auf, die sich beim Vermischen mit Jodäthyl stark erhitzt. Jodphosphor läßt die Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$ auch in der Wärme unverändert; nach dem Waschen mit

Wasser wurde bei der Rectification ein jodfreies, der ursprünglichen Verbindung vollkommen gleichendes Destillat gewonnen.

Concentrirte Salpetersäure wirkt energisch ein. Es entsteht eine ölförmige Säure, die nach dem Waschen mit Wasser in das Barytsalz übergeführt wurde. Die Barytbestimmung führte zur Formel des önanthsauren Baryts, dem das Salz auch im äußeren Ansehen glich.

1,066 Grm. lieferten 0,623 Grm. schwefelsauren Baryt.

Oenanthsaurer Baryt

$C_{14}H_{13}BaO_4$	Berechnet	Gefunden
Baryum	34,5 pC.	34,2 pC.

Ob außer Oenanthsäure noch eine andere Säure von der wässerigen Salpetersäure in Lösung gehalten wurde (vielleicht Ameisensäure), konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Butyl-Butyron $C_{22}H_{22}O_2$. Schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, dem Methyl-Butyron ähnlich, aber schwächer riechend, die bei $+12^\circ$ zu farblosen großen Blättern erstarrt, bei 222° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0,828 besitzt; sie ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

0,11 Grm. lieferten 0,313 Grm. Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser.

Berechnet für die Formel

	$C_{22}H_{22}O_2$		Gefunden
C_{22}	132	77,6	77,6
H_{22}	22	12,9	12,8
O_2	16	9,5	
	170	100,0.	

Von Salpetersäure wird die Verbindung mit Heftigkeit oxydirt; es entsteht aber nicht eine Säure, sondern, wie ich glaube, zwei Säuren, nämlich Oenanthylsäure und Buttersäure. Es war mir nicht möglich, beide Säuren in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, da bei der geringen Menge, welche

ich besafs, nur eine annähernde Trennung der Barytsalze durch Krystallisation möglich war. Bei einer ersten Darstellung wurde nach dem Kochen der Verbindung mit Salpetersäure Wasser zugemischt, das aufschwimmende Oel abgehoben und mit kohlen saurem Baryt und Wasser gekocht; aus der Lösung des Barytsalzes wurden nach einander vier Krystallisationen erhalten, die folgende Mengen schwefelsauren Baryt lieferten :

- 1) 0,532 Grm. lieferten 0,331 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,8265 „ „ 0,532 „ „ „
- 3) 0,633 „ „ 0,411 „ „ „
- 4) 0,2745 „ „ 0,178 „ „ „

Bei einer zweiten Darstellung wurde die in Salpetersäure gelöst gebliebene Säure untersucht; die Salpetersäure wurde mit Marmor abgestumpft, die noch schwach saure Flüssigkeit destillirt und das Destillat mit kohlen saurem Baryt gekocht. Die aus der Barytlösung durch Verdunsten gewonnenen drei Krystallisationen des Barytsalzes lieferten nach dem Trocknen bei 150° folgende Mengen schwefelsauren Baryt :

- 5) 0,252 Grm. lieferten 0,161 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 6) 0,317 „ „ 0,211 „ „ „
- 7) 0,184 „ „ 0,131 „ „ „

Eine Vergleichung der gefundenen Baryumprocente mit den aus den Formeln des buttersauren und önanthsauren Baryts berechneten zeigt, dafs wahrscheinlich alle Salze Gemenge von önanthsaurem und buttersaurem Baryt waren, und dafs in den ersten Krystallisationen und in der von der Salpetersäure abgehobenen öligen Säure die Oenanthsäure, in den letzten Krystallisationen und in der von der Salpetersäure gelösten Säure die Buttersäure vorherrschend war.

Oenanthsaurer Baryt									Buttersaurer Baryt
$C_{14}H_{13}BaO_4$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.		$C_8H_7BaO_4$
Baryum	34,5	36,4	37,7	38,1	38,0	38,7	39,8	41,7	43,8

Die beiden Verbindungen $C_{16}H_{16}O_2$ und $C_{22}H_{22}O_2$ habe ich Methyl-Butyron und Butyl-Butyron genannt, ihre Formeln könnten also $C_{14}H_{13}(C_2H_3)O_2$ und $C_{14}H_{13}(C_8H_9)O_2$ geschrieben werden. Nach dem Verhalten gegen Salpetersäure sind sie vielleicht mit noch größerem Rechte als Methyl-Oenanthol und Butyl-Oenanthol zu betrachten, aber gegen beide Anschauungen lassen sich Einwürfe machen, die erst nach einem gründlichen Studium der Acetone zu heben sind. Es ist eben so auffallend, daß aus einem substituirten Butyron durch Oxydation Oenanthylsäure, als daß aus einem buttersauren Salze das Radical Oenanthyl entstehen soll. Letzteres wäre vielleicht noch eher anzunehmen, da wir häufig durch Einwirkung höherer Temperatur aus organischen Verbindungen complicirtere mit größerem Kohlenstoffgehalt entstehen sehen. Das Methyl-Butyron wäre dann gleich dem Methyl-Oenanthol (sog. Caprylaldehyd) Städeler's, dem es auch im Siedepunkte sehr nahe kommt, von dem es sich aber dadurch unterscheidet, daß es keine Verbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien eingeht.

Wie auch die Constitution dieser Verbindungen sein mag, aus ihrem Vorhandensein so wie aus mehreren andern Beobachtungen scheint mir zu folgen, daß bei der Destillation der fettsauren Salze vorzugsweise der Aldehyd und Aceton der Säure auftreten, dann aber noch andere Verbindungen, die z. B. von der Buttersäure abgeleitet folgende Reihe bilden werden :

	Siedepunkt
<i>Butyral</i> $C_8 H_8 O_2$	95°
Methyl-Butyral $C_{10}H_{10}O_2$ [$C_8 H_7 (C_2H_3)O_2$]	
Aethyl-Butyral $C_{12}H_{12}O_2$ [$C_8 H_7 (C_4H_5)O_2$]	
<i>Propyl-Butyral</i> oder <i>Butyron</i> $C_{14}H_{14}O_2$ [$C_8 H_7 (C_6H_7)O_2$]	144°
<i>Methyl-Butyron</i> (Methyl-Oenanthol) . . $C_{16}H_{16}O_2$ [$C_{14}H_{13}(C_2H_3)O_2$]	180°
Aethyl-Butyron (Aethyl-Oenanthol) . . $C_{18}H_{18}O_2$ [$C_{14}H_{13}(C_4H_5)O_2$]	
Propyl-Butyron (Propyl-Oenanthol) . . $C_{20}H_{20}O_2$ [$C_{14}H_{13}(C_6H_7)O_2$]	
<i>Butyl-Butyron</i> (Butyl-Oenanthyl) . . . $C_{22}H_{22}O_2$ [$C_{14}H_{13}(C_8H_9)O_2$]	222°