ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LIX. Bandes erstes Heft.

Ueber die Zersetzungsproducte des Leims durch
Chromsäure;
von *Adolph Schlieper.*

Gegenwärtige Untersuchung wurde ursprünglich in der Absicht unternommen, die Angaben von Persoz und Marchand über die Erzeugung der Blausäure durch Oxydation des Leims, mittelst Chromsäure, zu prüfen, besonders da letzterer noch anführte, daß durch diese Operation Bittermandelöl erzeugt würde, aus welchem er durch Behandlung mit Kali Benzoësäure erzeugt hätte; jedoch hat Marchand von den beiden letzteren Producten keine Analyse gemacht und sich bloß begnügt, dieselben nach ihren physikalischen Eigenschaften zu charakterisiren.

Die Angabe, daß sich Benzoësäure durch Oxydation des Leims bilden soll, war zu interessant, um sie nicht durch genauere Prüfung zu bestätigen, vorzüglich da die Benzoësäure in der neueren Zeit eine wichtige Rolle in der Umsetzung der thierischen Gebilde zu spielen scheint, besonders seitdem Desaignes die Hippursäure durch Einwirkung von Säuren in Benzoësäure und Leimzucker zerlegt hat; zwei Körper, welche, obgleich früher so weit von einander entfernt, sich doch jetzt

2 Schlieper, über die Zersetzungsproducte des Leims

so nahe gerückt sind. Es war also keineswegs unwichtig, den Beweis zu führen, daß *beide* wiederum ihre Entstehung der Zersetzung des Leims verdankten, welche *Thatsache*, wenn sie bestätigt werden konnte, gewiß einen Rückschluß auf die Bildung der Hippursäure im Organismus erlauben dürfte.

Im Verlaufe der Arbeit boten sich jedoch so manche neue Thatsachen und Erscheinungen dar, daß an eine ausführliche Untersuchung der auftretenden Producte in der kurzen mir noch vergönnt gewesenen Zeit nicht zu denken war, und ich habe mich also bloß darauf beschränken müssen, die einzelnen Körper der Analyse zu unterwerfen und sie näher zu classificiren, um so wenigstens den Weg zu neuen Untersuchungen gebahnt zu haben, welche sicherlich zu interessanten Resultaten führen werden. Daß Hr. Prof. v. Liebig mich bei dieser Arbeit auf's Freundschaftlichste unterstützt hat, brauche ich kaum zu erwähnen.

Um die Einwirkung der Chromsäure auf Leim in einigen vorläufigen Versuchen kennen zu lernen, wurde eine kleine Portion desselben in einer ungefähr 1½ Liter haltenden Retorte mit saurem chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser destillirt, genau in dem Verhältniß, was Marchand für die Erzeugung der Blausäure am vortheilhaftesten gefunden hat, nämlich auf 2 Thl. gewöhnlichen Tischlerleim 8 Thl. saures chromsaures Kali, 15 Thl. Schwefelsäure und 50 Thl. Wasser, jedoch habe ich später gefunden, daß man die Menge der Schwefelsäure unbeschadet der Operation etwas vermindern kann, während eine Vermehrung des Leims oder des Wassers das unfehlbare Mißlingen der Operation nach sich ziehen würde, es bildet sich im letzteren Falle, nach Marchand, nur Ameisensäure, was ich bestätigen kann, zugleich ohne von den flüchtigen Producten begleitet zu seyn, welche bei Befolgung des angegebenen Verhältnisses auftreten. Man läßt den Leim zuerst in

Wasser aufquellen und fügt dann die Schwefelsäure hinzu, worauf sich der Leim durch die entstandene Erwärmung mit Leichtigkeit zertheilt, nach dem Erkalten fügt man die Flüssigkeit zu dem schon in der Retorte befindlichen, feingepulverten chromsauren Kali und destillirt bei guter Abkühlung. Die Destillation geht sehr leicht von Statten, indem die Flüssigkeit in der Retorte ganz ruhig kocht, wobei sie sich von erzeugtem Chromoxyd immer mehr und mehr grün färbt; ganz am Ende, wenn die Masse stark anfängt zu schäumen, unterbricht man die Operation. Leimzucker konnte niemals im Retortenrückstande, bei welchem Zeitpunkte der Destillation derselbe auch untersucht werden mochte, aufgefunden werden. Das Destillat ist weißlich trübe, reagirt sauer und riecht stark nach Blausäure, welche darin in bedeutender Menge nachgewiesen werden konnte; zur Auffindung des vermeintlichen Bittermandelöls wurde die Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd geschüttelt und dann darüber abdestillirt, wobei die Blausäure, mit dem Quecksilberoxyd verbunden, zurückblieb und etwas vorhanden gewesene Ameisensäure zersetzt wurde, denn es liefs sich in der Retorte, in der die Rectification vorgenommen wurde, eine ziemlich starke Gasentwicklung, kurz vor beginnendem Sieden, bemerken, welche nur in der Gegenwart von Ameisensäure ihre Erklärung finden konnte. Das bei der Rectification zuerst übergehende Product wurde besonders aufgefangen und besafs einen starken Geruch nach ätherischen Oelen, entfernt an Bittermandelöl und Salicylwasserstoff erinnernd, das später kommende Destillat roch schwach nach Essigsäure, vermischt mit dem Geruch nach flüchtigen Fettsäuren und schmeckte und reagirte schwach sauer, in demselben schwammen weisse Flocken, jedoch spärlich, unher. Die das Oel enthaltende erste Portion des Destillats wurde nun zwei- bis dreimal für sich destillirt und immer nur die ersten Portionen aufgefangen; auf diese Weise wurde eine geringe Quantität einer Flüssigkeit er-

4 *Schlieper, über die Zersetzungsproducte des Leims*

halten, auf der einzelne Oeltröpfchen schwammen, welche schon kein Bittermandelöl seyn konnten, da dieses schwerer als Wasser ist. Um jedoch die Angabe Marchand's zu prüfen, wurde die Flüssigkeit mit Kali versetzt, und nachdem sie einige Zeit an der Luft gestanden hatte, mit einer Säure übersättigt; von Benzoësäure schied sich keine Spur aus, wohl entwickelte sich aber ein nicht zu verkennender Geruch nach Baldriansäure. Ich werde jetzt die Thatsachen abhandeln, wie sie sich mir im Laufe der Untersuchung darboten.

Flüchtige Säuren.

Da nach diesen vorläufigen Versuchen die Ausbeute von dem besagten ölartigen Producte und den auftretenden flüchtigen Säuren außerordentlich gering ist, mußten große Quantitäten Leim der Destillation unterworfen werden, was eine sehr lästige Operation ist, indem wegen der großen Menge Wasser, welche das Verhältniß erfordert, nur immer geringe Quantitäten Leim auf einmal zersetzt werden können. So sind zu 2 Pfund Leim schon 50 Pfund Wasser, 15 Pfund Schwefelsäure und 8 Pfund saures chromsaures Kali erforderlich, und doch beträgt die Quantität des, aus diesem Mengenverhältniß erhaltenen Oels nur einige Drachmen. Am besten liefs sich die Destillation in großen Schwefelsäureballons vornehmen, welche die eben erwähnte Portion auf einmal faßten. Das erhaltene rohe Destillat wurde sodann in großen Retorten über Quecksilberoxyd rectificirt und dann, wie gesagt, die ersten Portionen bloß aufgefangen. Man kann durch den Geschmack der übergehenden Flüssigkeit leicht erkennen, bei welchem Zeitpunkt die Operation unterbrochen werden muß, denn so wie das Destillat den brennenden aromatischen Geschmack verloren und einen rein sauren angenommen hat, ist alles Oel schon übergegangen. Die Menge der abzudestillirenden Flüssigkeit beträgt ungefähr $\frac{1}{15}$, oder $\frac{1}{20}$ der

ganzen Quantität. Auf die das Oel enthaltenden Destillate werde ich in der Folge zurückkommen.

Um die vorhandenen flüchtigen Säuren zu untersuchen, wurde ein Theil des rohen Destillats über Quecksilberoxyd rectificirt und nach Entfernung der ersten Antheile des Destillats, die das erwähnte Oel enthalten, mit der Destillation fortgefahren; auf diese Weise wurde als Product eine trübe Flüssigkeit erhalten, welche die flüchtigen Säuren in Auflösung enthielt. Dieselben wurden mit Barytwasser neutralisirt, abgedampft und die Barytsalze nachher durch schwefelsaures Natron zersetzt, die entstandene Natronverbindung wurde in einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat war demnach eine concentrirte wässrige Lösung der flüchtigen Säuren, es war trübe, anfangs kamen einige Oeltröpfchen, die sich nachher wieder lösten, die Flüssigkeit besaß einen starken Geruch nach Essig und nach Käse.

Um die vorhandene Essigsäure von der sie begleitenden fetten Säure zu trennen, wurde die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Trockne abgedampft, das trockne gepulverte Natronsalz wurde dann in einem engen kleinen Glas-cylinder mit Schwefelsäure übergossen, die auf einen Theil Schwefelsäure drei Theile Wasser enthielt. Die Flüssigkeit theilte sich in zwei Schichten, in eine wässrige, welche jedoch theilweise krystallisirte und in eine ölige, welche auf der Oberfläche schwamm. Die geringe Menge der ausgeschiedenen fetten Säure wurde mit einer Pipette abgenommen und die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit destillirt, wobei schwefelsaures Natron und überschüssig zugesetzte Schwefelsäure zurückblieb; das Destillat besaß alle Eigenschaften der *Essigsäure*, nur daß sie noch einen schwachen Beigeruch nach Käse hatte. Zur Analyse wurde ein Theil derselben mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silber siedend heiß gefällt. Das sich abschei-

6 Schlieper, über die Zersetzungsproducte des Leims

dende Silbersalz gab nach dem Trocknen bei 100° in zwei Analysen 68,20 und 68,01 pC. Silberoxyd, während reines essigsaures Silberoxyd 69,48 pC. Silberoxyd enthält. Die analysirte Essigsäure enthielt also in geringer Menge einen Körper beigemengt, welcher ihr Atomgewicht erhöhte.

Um ein reines essigsaures Silberoxyd zu erhalten, wurde die Essigsäure mit kohlensaurem Natron gesättigt und das essigsaure Natron durch Umkrystallisiren gereinigt, durch heisses Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd wurde dann ein reines essigsaures Silber dargestellt.

0,616 Grm. essigsaures Silberoxyd gaben 0,400 Grm. Silber, entsprechend 0,4295 Grm. Silberoxyd. Berechnet ist :

	berechnet		gefunden
4 Aeq. Kohlenstoff	300,0	14,84	„ —
3 „ Wasserstoff	37,5	1,79	„
3 „ Sauerstoff	300,0	13,89	„
1 „ Silberoxyd	1451,6	69,48	69,56
1 „ essigsaures Silberoxyd	2089,0	100,00.	

Bei dem Abheben der erwähnten fetten Säure, vermittelt einer Pipette, konnte eine kleine Verunreinigung durch die darunter befindliche Flüssigkeit, welche Essigsäure, Schwefelsäure und schwefelsaures Natron enthielt, nicht vermieden werden, sie wurde also in ein kleines Retörtchen gebracht und destillirt; zuerst kamen klare Oeltropfen, welche sich aber in der später kommenden wässerigen Flüssigkeit leicht lösten; ganz am Ende, als der Retortenrückstand durch die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure schon ganz schwarz geworden war, sammelte sich im Retortenhalse eine krystallinische Substanz welche nach Erwärmung desselben in dicken öligen Tropfen überging, die gleich zu einer weissen strahlig krystallinischen Masse erstarrten; letztere löste sich in kaltem Wasser nicht,

wohl aber in einer größeren Menge kochenden Wassers, welche Lösung sich beim Erkalten mit großen, weissen, glänzenden Schuppen erfüllte. Ich werde gleich auf diesen Körper zurückkommen.

Um die fette Säure von beigemengter Essigsäure zu befreien, wurden zu dem erhaltenen Destillat Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gesetzt, bis die ganze Flüssigkeit zu krystallisirtem Chlorcalcium erstarrte und sich blofs auf der Oberfläche eine kleine Menge der fetten Säure befand, welche abgegossen werden konnte; auf diesem Wege bleibt alle Essigsäure mit dem Chlorcalcium verbunden. Die fette Säure bildet ölige Tropfen, mischt sich nicht mit Wasser und ist reine *Baldriansäure*. Durch Sättigen mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silber wurde ein Silbersalz dargestellt. Die Menge desselben war jedoch zu gering, um eine vollkommen richtige Analyse erwarten zu lassen.

0,1435 Grm. Substanz gaben 0,075 Grm. Silber = 0,0864 Grm. Silberoxyd.

In Procenten berechnet, entspricht dieses 56,11 pC. Silberoxyd, während baldriansaures Silber 55,53 pC. Silberoxyd verlangt. Versuch und Theorie stimmen hinlänglich genau, um die Gegenwart der Baldriansäure aufser allen Zweifel zu setzen.

Da die eben erwähnte, in der Baldriansäure gelöst gewesene krystallinische Substanz saure Eigenschaften zeigte, so wurde folgendes Verfahren eingeschlagen, sie in größerer Menge zu erhalten. Alle rückständigen Flüssigkeiten, von denen das Oel abdestillirt worden war, und welche also Cyanquecksilber, Essigsäure, Baldriansäure und die erwähnte krystallinische Substanz enthielten, wurden mit kaustischem Kali etwas übersättigt, filtrirt und bis auf ein sehr kleines Volum abgedampft. Anfangs, schon nach dem Zusatz von Kali, wurde die Flüssigkeit ganz milchig

8 Schlieper, über die Zersetzungsproducte des Leims

getrübt, von der Ausscheidung irgend eines schwerlöslichen Quecksilbersalzes; beim Abdampfen bildete sich bald ein schwerer Niederschlag, welcher sich beim weiteren Abdampfen immer mehr vermehrte, und ganz am Ende setzten sich nach dem Erkalten eine Menge von kleinen Krystallen eines schweren Quecksilbersalzes ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit war klar und bestand aus concentrirten Lösungen von Cyanquecksilber mit essigsaurem, baldriansaurem und etwas kohlensaurem Kali und der Verbindung des krystallinischen Körpers mit Kali; durch Zusatz von Salpetersäure wurde letzterer in weissen, schönen, perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden, zu denen fast die ganze Flüssigkeit erstarrte; sie wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen und in heissem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle besaßen vollkommen das Aussehen und alle Eigenschaften der *Benzoësäure*, welches auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,2939 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,741 Grm. Kohlensäure und 0,1355 Grm. Wasser.

Dieses giebt in Procenten berechnet :

Kohlenstoff	68,76
Wasserstoff	5,12
Sauerstoff	26,12
	<hr/> 100,00.

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Zusammensetzung der *Benzoësäure*, wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

	Theorie		gefunden
14 Aeq. Kohlenstoff	1050,0	68,85	68,76
6 „ Wasserstoff	75,0	4,91	5,12
4 „ Sauerstoff	400,0	26,24	26,12
1 „ Benzoesäure	1525,0	100,00	100,00.

Um diese Analyse noch mehr zu bestätigen, wurde das Silbersalz der Benzoëssäure dargestellt; letztere wurde genau mit Ammoniak gesättigt und mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, worauf der entstandene käsige Niederschlag in kochendem Wasser gelöst wurde; beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung schied sich das benzoësaure Silberoxyd in schön glänzenden, weissen, langen, plattgedrückten Nadeln ab.

0,3247 Grm. Substanz gaben 0,1522 Grm. Silber, entsprechend 0,1642 Silberoxyd.

In Procenten berechnet, giebt dieses :

	berechnet		gefunden
	1050,0	32,47	
14 Aeq. Kohlenstoff	62,5	2,18	"
5 " Wasserstoff	300,0	14,67	"
3 " Sauerstoff	1451,6	50,68	50,57
1 " Silberoxyd	<hr/> 2864,1.		

Somit wäre die Erzeugung der Benzoëssäure aus dem Leime bewiesen; die weissen krystallinischen Flocken, welche bei den Destillationen immer auftreten und eine Trübung der Flüssigkeiten verursachen, können demnach nichts anderes als Benzoëssäure seyn.

Zurückbleibende Quecksilbersalze.

Wie erwähnt wurde, blieb nach dem Abfiltriren der Lösung der Kalisalze auf dem Filter eine bedeutende Menge eines schweren, grauweissen, mit einzelnen Krystallen untermengten Niederschlages zurück, der mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde. Der gröfsere Theil löste sich auf und wurde abfiltrirt, zurück blieb ein grauweifser, schwerer, schlammiger Niederschlag, welcher nicht weiter untersucht wurde.

10 Schlieper, über die Zersetzungsproducte des Leims

Die abfiltrirte Lösung setzte, nach dem Erkalten und längern Stehen, an den Wänden und auf dem Boden des Becherglases eine schöne Krystallisation ab. Es bildeten sich große Mengen kleiner, dicker, zu Büscheln vereinigter Nadeln von schwefelgelber Farbe, welche ziemlich löslich in heißem, dagegen sehr schwerlöslich in kaltem Wasser sind und eine große specifische Schwere haben. Es ist dieses ein neues Quecksilbersalz, dessen merkwürdigste Eigenschaft wohl die ist, daß es, trocken erhitzt, mit ziemlicher Heftigkeit explodirt; geschieht das Erhitzen in einem Probirröhrchen, so bekleiden sich die Wände desselben mit einer Schicht metallischen Quecksilbers; durch Stossen und Schlagen explodirt das Salz nicht. Mit Salzsäure übergossen, entwickelt sich eine große Menge Cyanwasserstoffsäure, und aus der Lösung krystallisirt Sublimat, das Salz löst sich ferner leicht in Schwefelsäure, und nach dem Zusatz von Wasser fällt basisch-schwefelsaures Quecksilber als ein gelber Niederschlag, während Cyanquecksilber in Lösung bleibt.

Bei dem Verbrennen mit Kupferoxyd wurde ein relatives Verhältniß von Stickstoff zu Kohlensäure wie 1 : 2 beobachtet.

Ferner gaben 1,3725 Grm. Substanz, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,266 Grm. Kohlensäure.

2,8275 Grm. Substanz gaben 2,790 Grm. Schwefelquecksilber, entsprechend 2,4074 Grm. Quecksilber.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Salz die Formel:

wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

	Theorie		gefunden
2 Aeq. Quecksilber	2500	85,48	85,14
2 „ Kohlenstoff	150	5,14	5,99
1 „ Stickstoff	175	5,98	5,15
1 „ Sauerstoff	100	3,40	3,72.

Das Salz enthält kein Wasser, wird aber beim anhaltenden Erhitzen bei 100° grau und verwandelt sich dadurch theilweise in ein Oxydsalz. Aus dem Verhalten und der Zusammensetzung dieser Verbindung ergibt sich, daß sie identisch mit dem einfach basischen Quecksilbercyanid ist, welches Berzelius unter diesem Namen in seinem Lehrbuche III. Band S. 871 beschrieben hat.

Flüchtige Oele.

Ich kehre jetzt zu den schon erwähnten flüchtigen Producten zurück, welche in der wässrigen ersten Portion des Destillates enthalten sind. Um sie zu gewinnen, wurde dasselbe zu wiederholtenmalen destillirt und immer nur die ersten Antheile aufgefangen, die dann wiederum der Destillation unterworfen wurden. Endlich wurde eine wässrige Flüssigkeit erhalten, auf deren Oberfläche sich das flüchtige Product als ölige Schicht abschied, durch Sättigen des Wassers mit Chlorcalcium, Abheben des Oeles und mehrere Rectificationen über geschmolzenes Chlorcalcium wurde dasselbe rein zu erhalten gesucht. Die Untersuchung und Analyse desselben boten mir jedoch anfangs, wo mir nur immer kleine Mengen davon zu Gebote standen, große Schwierigkeiten dar; wohl vier- bis fünfmal habe ich dasselbe dargestellt und bei den unter sich übereinstimmenden Analysen immer verschiedene Resultate erhalten, das einmal 2 — 3 pC. Kohlenstoff mehr, das anderemal weniger. Nichts liefs vermuthen, daß nur ein Gemenge zweier Körper analysirt worden war. Obgleich der Siedepunkt der analysirten Producte, so gut er bei den kleinen Quantitäten zu bestimmen war, oft um 10 pC. differirte, so schrieb ich diese Differenz doch nur einem verschiedenen Wassergehalte zu, da die in verschiedenen Bereitungen erhaltenen Oele mit Alkalien immer die nämlichen einfachen Zersetzungsproducte lieferten; endlich fand ich jedoch,

12 Schlieper, über die Zersetzungsproducte des Leins

dafs mit erhöhtem Siedepunkte auch der Kohlenstoffgehalt zunehme, wodurch es klar wurde, dafs das erhaltene ölige Product aus wenigstens zwei verschiedenen Körpern bestehen mufste. Da die Trennung dieser beiden Körper nur auf dem verschiedenen Siedepunkt derselben beruhte, so mufsten gröfsere Quantitäten dieser Körper dargestellt werden; bei diesen Darstellungen gelang es dann, noch ein drittes flüchtiges Product nachzuweisen, welches zwar früher schon bemerkt wurde, aber der geringen Quantitäten halber nicht abgeschieden werden konnte.

Zur Darstellung des Oeles wurde, wie erwähnt, das von Blausäure gänzlich freie Destillat immer wieder erneuerten Destillationen unterworfen; das übergehende Oel wurde jedoch dabei immer von einer, in grofser Menge auftretenden flockigen weifsen Masse begleitet, welche sich im Vorstofs und im Kühlapparate verdichtete und nichts anderes als Benzoësäure war, die sich in dem öligen Product in grofser Menge löst. Um letztere zu entfernen, wurde das Destillat, auf dem sich schon die gröfste Menge des Oeles abgesondert hatte, noch einmal über gebrannte Magnesia rectificirt, indem ein stärkeres Alkali unfehlbar eine Zersetzung des Oeles herbeigeführt haben würde; die Benzoësäure wurde dadurch vollkommen zurückgehalten. Da die Destillation bei nur sehr schwachem Sieden der Flüssigkeit bewerkstelligt wurde, so ging das meiste Oel schon als solches über, nur von wenigem Wasser begleitet; später kam ein ganz mit Oel gesättigtes Wasser, welches jedoch bald ganz trübe und milchicht wurde, bei diesem Zeitpunkte wurde die Vorlage gleich gewechselt und das nun kommende Product besonders aufgefangen. Aus der übergelenden, ganz trüben Flüssigkeit schieden sich bald kleine, dickflüssige Oeltropfen aus, die im Wasser zu Boden sanken und einen auffallend starken Geruch nach Zimmtol besafsen; ich werde auf diesen Körper gleich zurückkommen.

Auf diese Weise wurden ungefähr $1\frac{1}{2}$ Unze rohes Oel cr-

halten, wasserklar, dünnflüssig und von angenehm durchdringendem Geruch; um es zu entwässern, wurde es mit mehrmals erneuerten groben Stückchen von Chlorcalcium in Berührung gebracht. Das klare abgegossene Oel wurde sodann in einer kleinen Retorte mit eingesenktem Thermometer zuerst im Wasserbade der Rectification unterworfen, wo für gute Abkühlung Sorge getragen wurde. Schon bei 68° begann das Oel zu sieden, der Siedepunkt stieg jedoch schnell auf 71 — 72° und blieb dort längere Zeit constant, nachher fing derselbe an langsam zu steigen; als derselbe bei 90° angekommen war, wurde die Vorlage gewechselt und das Product, was zwischen 90 und 110° überging, besonders aufgefangen als mittlere Portion, welche beide Producte enthält. Nachher wurde die Destillation mit Hülfe einer Spirituslampe fortgesetzt und als drittes Product ein Oel aufgefangen, dessen Siedepunkt zwischen 110 und 140° C. lag.

Das erste und letzte Destillat enthielten jetzt als Hauptbestandtheile die zwei Körper, aus denen das Gemenge der Oele besteht. Das schwerflüchtige Oel, welches bei 110 — 140° übergegangen war, wurde dann abermals vorsichtig in einer kleinen Retorte destillirt. Der Siedepunkt stieg rasch auf 122°, bei welcher Temperatur er längere Zeit constant blieb, hierauf fing er an langsam bis 130° zu steigen. Das bei 122 — 130° übergehende Destillat wurde besonders aufgefangen und einer abermaligen Destillation unterworfen, bei welcher nur das Product aufgefangen wurde, welches zwischen 124 — 127° überging, da der Siedepunkt bei dieser Temperatur lange constant blieb; dieser so erhaltene Körper wurde als rein angesehen. Ich benenne denselben *Valeronitril*, weil er die, dem von Fehling entdeckten und durch Destillation des benzoësauren Ammoniaks erhaltenen Benzonitril, analoge Verbindung der Baldriansäure ist.

In viel größerer Menge, als die vorige Verbindung, tritt

der leichtflüchtige Körper auf, welcher den größten Theil des zwischen 68 — 90° C. überdestillirten Productes ausmacht, aber noch viel schwieriger zu reinigen ist; immerfort wird er durch kleine Mengen Valeronitril verunreinigt, da die Tension des Valeronitrildampfes bei 68—69° C., dem Siedepunkte der leichtflüchtigen Verbindung, durchaus nicht unbeträchtlich ist. Letztere wurde ebenfalls durch zwei folgende Destillationen rein erhalten, indem zuerst nur das Product aufgefangen wurde, welches von 68 — 76° siedet und bei der zweiten Destillation nur das Oel aufgefangen wurde, welches einen Siedepunkt von 68 — 71° hatte und als der reine Körper betrachtet wurde; ich bezeichne ihn mit dem Namen *Valeracetonitril*, da er die Elemente von Essigsäure und Valeronitril enthält und dem letztern Körper in allen seinen Eigenschaften außerordentlich ähnlich ist. Ich will jedoch durchaus nicht einem bessern Namen vorgreifen, welcher sich nach genauerem Studium dieser Verbindung für dieselbe eignen möchte.

Von den beiden reinen Körpern besafs ich eine nur zur Analyse derselben ausreichende Quantität und konnte deshalb leider mit den reinen Körpern nur wenige Versuche anstellen, jedoch ist die Constitution und sind die Eigenschaften beider Körper so außerordentlich ähnlich, fast gleich, dafs viele ihrer Eigenschaften an einem Gemenge beider studirt werden konnten; da die Unterschiede beider fast nur in der Zusammensetzung und den theilweise verschiedenen Producten bei ihrer analogen Zersetzung durch Alkalien liegen; wo bei der Zersetzung der einen Verbindung blofs Baldriansäure und Ammoniak auftritt, spaltet sich die andere in Ammoniak, Baldriansäure und Essigsäure. Ich würde es kaum wagen, die bestimmte Zusammensetzung der so schwer zu trennenden Körper anzugehen, wenn dieselbe nicht gerade in der einfachen Zerlegung dieser beiden Körper durch Alkalien ihre Hauptstütze fände, wodurch ihre Analyse bestätigt wird.

Valeronitril.

Das Valeronitril gab bei der Analyse folgende Resultate. Ein Theil desselben gab, mit Kupferoxyd verbrannt, ein relatives Verhältnifs von Kohlenstoff zu Stickstoff wie 10 : 1, oder in 7 Röhren wie 1927 : 198.

- I. 0,2797 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,7365 Grm. Kohlensäure und 0,260 Wasser.
- II. 0,344 Grm. Substanz gaben 0,9080 Grm. Kohlensäure und 0,3355 Grm. Wasser.
- III. 0,3003 Grm. Substanz gaben, nach der Methode von Will und Varrentrapp, mit Natronkalk verbrannt, 0,8040 Grm. Platinsalmiak.

Aus diesen Analysen berechnen sich folgende procentische Zahlen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff,	71,87	71,98	„
Stickstoff	„	„	16,95
Wasserstoff	10,36	10,83	„

Diesen procentischen Zahlen entspricht ganz genau die Formel:

wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

	Theorie		im Mitt. gefunden
10 Aeq. Kohlenstoff	750,0	72,28	71,93
9 „ Wasserstoff	112,5	10,84	10,60
1 „ Stickstoff	175,0	16,86	16,95
1 „ Valeronitril	1037,5	100,00	100,00.

Valeronitril ist also Baldriansäure, in der statt 3 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Stickstoff enthalten ist :

Es brauchen also blofs 3 Aeq. Wasser zuzutreten und diese Verbindung zerfällt ganz einfach in Baldriansäure und Ammoniak,

16 *Schlieper, über die Zersetzungsproducte des Leims*

welche Umsetzung durch Alkalien mit der größten Leichtigkeit vollzogen wird. Wenn das Valeronitril in der Kälte mit Kalilauge zusammengebracht wird, entwickelt sich schon nach einiger Zeit der Ammoniakgeruch.

Es stellt ein äußerst dünnflüssiges, klares, farbloses bewegliches Oel dar, von stark lichtbrechenden Eigenschaften. Es ist viel leichter als Wasser und hat ein spezifisches Gewicht von 0,81; es löst sich in nicht unbedeutender Menge im Wasser auf, destillirt und mit den Dämpfen desselben leicht über, reagirt neutral, hat einen brennend aromatischen Geschmack und einen bittern, dem Bittermandelöl und Salicylwasserstoff ähnlichen Geruch, am meisten wohl ähnlich dem Geruch der Blätter von *Prunus padus*. Erhitzt entzündet es sich, mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht und brennt mit weißer, leuchtender Flamme, ohne zu rufen, macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck. Salpetersäure hat keine Einwirkung auf dasselbe, eben so wenig Salzsäure; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es, es bildet sich schwefelsaures Ammoniak und Baldriansäure, die frei wird. Ammoniak hat nicht die geringste Einwirkung auf dasselbe. Ich habe nicht versucht, diesen Körper durch Erhitzen von baldriansaurem Ammoniak darzustellen, analog der Erzeugung von Benzonitril, weil es mir an nöthigem Material dazu fehlte, jedoch ist es sehr wahrscheinlich, daß das Valeronitril auch auf diese Weise hervorgebracht werden kann.

Das Valeronitril löst sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältniß und siedet bei 125° C. Es wird durch Chlorgas und Brom unter dem Einfluß des Sonnenlichts zersetzt, indem sich Salzsäuregas bildet. Die entstandenen Producte wurden nicht näher untersucht.

Valeracetonitril.

Dieser Körper wurde ebenfalls zur Ausmittlung des relativen Verhältnisses von Kohlenstoff und Stickstoff mit Kupferoxyd

verbrannt, es ergab sich daraus ein relatives Verhältnifs von Kohlensäure zu Stickstoff, wie 13 : 1, oder in 8 Röhren wie 2156 : 194.

- I. 0,2905 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6546 Grm. Kohlensäure² und 0,2485 Grm. Wasser.
- II. 0,321 Grm. Substanz gaben 0,7187 Grm. Kohlensäure und 0,2672 Grm. Wasser.
- III. 0,2648 Grm. Substanz gaben 0,5986 Grm. Kohlensäure und 0,227 Grm. Wasser.
- IV. 0,2516 Grm. Substanz gaben 0,565 Grm. Kohlensäure und 0,216 Grm. Wasser.
- V. 0,2715 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit Natronkalk, 0,4925 Grm. Platinsalmiak.
- VI. 0,3275 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit Natronkalk, 0,586 Grm. Platinsalmiak.

Die Analysen I und II, die Analyse III und die Analysen IV, V und VI waren von verschiedenen Darstellungen, die letzten drei waren von der Darstellung, bei der auch das Valeronitril isolirt wurde.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff*)	61,45	61,06	61,65	61,24	"	"
Wasserstoff	9,50	9,30	9,47	9,40	"	"
Stickstoff	"	"	"	"	11,48	11,33.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Valeracetonitril genau die Formel :

wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und dem Mittel der gefundenen Zahlen ergibt :

*) Der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt sind blofs durch die schwierig zu beseitigende Verunreinigung mit Valeronitril etwas zu hoch ausgefallen.

18 Schlieper, über die Zersetzungsproducte des Leims

		Theorie		im Mittel gefunden
		1950	60,93	
26	Aeq. Kohle	1950	60,93	61,35
2	" Stickstoff	350	10,94	11,40
24	" Wasserstoff	300	9,37	9,42
6	" Sauerstoff	600	18,76	18,83
1	" Valeracetonitril	3200	100,00	100,00.

Ob das Aequivalent dieses Körpers richtig sey, oder ob es doppelt oder halbmal so groß seyn muß, darüber konnte ebenso, wie beim Valeronitril, bloß eine Bestimmung der Dampfdichte entscheiden, welche der Mangel an Substanz aber leider bei beiden Körpern nicht zu machen erlaubte.

Wie schon erwähnt, enthält dieser Körper die Elemente von Valeronitril und Essigsäurehydrat, wie sich aus folgender Gleichung ergibt :

es müssen daher zu 2 Aeq. dieses Körpers 9 Aeq. Wasser treten, um zu bilden :

Die durch das letzte Schema ausgedrückte Umsetzung geht in der That mit der größten Leichtigkeit von Statten, wenn dieser Körper kalt oder warm, sogar mit den schwächsten Alkalien in Berührung gebracht wird. Diese Zersetzung geht noch viel leichter und schneller von Statten als die gleiche Umsetzung des Valeronitrils; ich werde auf dieselbe gleich zurückkommen. In seinen Eigenschaften hat das Valeracetonitril die größte Ähnlichkeit mit Valeronitril, dem es ja auch in chemischer Hinsicht so nahe steht; es ist, wie dieses, eine dünnflüssige, farblose, klare, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit,

von einem angenehmen ätherischen, dem Valeronitril ähnlichen Geruch, jedoch viel angenehmer als letzteres. Es ist außerordentlich flüchtig und siedet schon bei 68—70°, einige Tropfen auf Papier gegossen, bringen einen Fettfleck hervor, der jedoch fast augenblicklich wieder verschwindet. Es schwimmt auf dem Wasser als ein klares Oel, gerade wie Aether, nur ist es in demselben viel löslicher wie dieser. Es hat ein specifisches Gewicht von 0,79. Es hat einen brennenden, ätherischen Geschmack, brennt mit wenig leuchtender Flamme, und entzündet sich sehr leicht. Salpetersäure, Salzsäure und Ammoniak haben nicht die geringste Einwirkung auf dasselbe. Schwefelsäure zersetzt es analog dem Valeronitril in Baldriansäure, Essigsäure und schwefelsaures Ammoniak. Von Aether und Alkohol wird es in jedem Verhältniß gelöst. Durch Chlor und Brom findet eine Zersetzung, eine Wasserstoffvertretung Statt. Wird Chlor in reines Valeracetonitril geleitet, so findet eine heftige Entwicklung von Salzsäuredämpfen Statt, die Flüssigkeit erwärmt sich, und beim Erkalten und längern Stehen derselben scheiden sich aus derselben schöne weißse Krystalle einer neuen Chlorverbindung aus. Eben so wirkt Brom, das in einem verkorkten Glase längere Zeit mit Valeronitril in Berührung gelassen, wobei von Zeit zu Zeit das Glas geöffnet wurde; es schienen sich zwei Verbindungen zu bilden, eine flüssige, von einem fürchterlichen, Nase und Augen angreifenden Geruch, und eine feste, welche in kleinen Nadeln krystallisirte.

Ich habe schon erwähnt, daß mir von den reinen Körpern zu wenig zu Gebote stand, um die Zersetzung eines jeden einzelnen durch Alkalien zu studiren. Es blieb mir also nichts anders übrig, als ein Gemenge von beiden dazu zu verwenden. Der mittlere Theil des Oeles, welcher von 80—110° überdestillirte, wurde in einer großen Retorte mit einer verdünnten Kalilauge im Sieden erhalten; es entwickelte sich dabei eine reichliche Menge Ammoniak; das überdestillirte, der Zersetzung

entgangene Oel wurde immer wieder in die Retorte zurückgegossen, bis dasselbe ganz verschwunden war. Die farblose alkalische Lösung wurde nun mit etwas Schwefelsäure neutralisirt und zur Trockne abgedampft, das trockne zerriebene Salz dann in einem geeigneten Gefäße auf dieselbe Weise, wie früher schon beschrieben wurde, mit etwas mit Wasser verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich auf der Oberfläche bald eine dicke Schichte einer fetten Säure abschied, welche mit einer Pipette abgenommen wurde. Die darunter befindliche, wässrige, halb krystallisirte Schichte roch stark nach Essigsäure; die letztere wurde davon abdestillirt und an Natron gebunden; da das essigsaure Natron jedoch durch einen unglücklichen Zufall verloren ging, mußte ich mich darauf beschränken, die Essigsäure auf einem andern Wege nachzuweisen. Die mit der Pipette abgezogene fette Säure wurde nun mehrmals mit Wasser geschüttelt und durch Chlorcalcium abgeschieden, um sie von Essigsäure zu befreien, und nachher zur Reinigung vom Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Die auf diese Weise ganz rein und wasserklar erhaltene *Baldriansäure* wurde behufs der Analyse mit Ammoniak gesättigt und dann durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Das ganz weifs erhaltene baldriansaure Silber gab bei der Analyse folgende Resultate.

- I. 0,3985 Grm. Substanz gaben 0,2055 Grm. Silber.
- II. 0,496 Grm. Substanz gaben 0,2090 Grm. Silber.
- III. 0,339 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,359 Grm. Kohlensäure und 0,1325 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Formel

wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

		Theorie.		gefunden.		
				I.	II.	III.
10 Aeq.	Kohlenstoff	750,0	28,69	"	"	28,88
9 "	Wasserstoff	112,5	4,30	"	"	4,34
3 "	Sauerstoff	300,0	11,48	"	"	"
1 "	Silberox.	1451,6	55,53	55,38	55,28	"
1 "	Bald. Silb.	2614,1	100,00			

Da nun Baldriansäure und Ammoniak nachgewiesen waren, blieb jetzt blofs die Nachweisung der sich bildenden Essigsäure übrig, welche noch mit einem andern Versuche vereinigt werden konnte. Da sich nämlich das Valeronitril viel schwieriger zersetzt, als die zuletzt beschriebene Verbindung, so war es möglich, dafs man dasselbe durch Behandlung mit schwachen Alkalien bis zu einem gewissen Punkte ziemlich frei von Valeracetonitril erhalten könne. Zu dem Ende wurde ein Gemenge beider Körper in einer Retorte mit einem Ueberschuss von Barytwasser im Sieden erhalten; es entwickelte sich reichlich Ammoniak. Als noch ungefähr ein Drittel des angewandten Oels übrig war, wurde dasselbe abdestillirt, durch Chlorcalcium entwässert und der Analyse unterworfen.

0,300 Grm. dieses Oels gaben 0,773 Grm. Kohlensäure; also 70,27 % Kohlenstoff. Der berechnete Kohlenstoffgehalt beträgt 72,28 %. Man sieht also, dafs die analysirte Verbindung beinahe reines Valeronitril ward.

Die in der Retorte zurückbleibende Lösung von Barytsalzen wurde durch hineingeleitete Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, filtrirt und zur Trockne abgedampft. Die trockne Masse wurde fein zerrieben und so lange mit absolutem Alkohol behandelt, als letzterer noch einen Rückstand hinterliefs. Auf diese Weise konnte aller baldriansaure Baryt entfernt werden, welcher, obgleich schwer, doch löslich in Alkohol ist, während essigsaurer Baryt in demselben vollkommen unlöslich ist; letzterer wurde bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

22 Schlieper, über die Zersetzungsproducte des Leims

0,411 Grm. dieses Barytsalzes gaben 0,376 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,246 Grm. Baryt.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel :

wie folgender Vergleich der berechneten und gefundenen Zahlen zeigt :

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Baryt	956,8	60,01	60,03
1 „ Essigsäure	637,5	39,99	39,97.

Jetzt bleiben mir nur noch einige Worte über das schwere, nach Zimmtöl riechende Product zu sagen übrig. Dasselbe tritt, wie schon erwähnt, ganz am Ende der Destillationen auf und muß demnach wohl einen Siedepunkt haben, der höher als 200° liegt. Die Menge desselben war zu gering, um eine Analyse desselben zu erlauben, ich kann mich also blofs auf die Anführung einiger Reactionen beschränken.

Es ist dickflüssig, farblos, riecht täuschend ähnlich nach Zimmtöl, wird durch Kochen mit Alkalien nicht im mindesten verändert, eben so wenig durch Schwefelsäure; durch Salpetersäure wird es oxydirt, Ammoniak ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Da ich glaubte, daß die auftretende Benzoëssäure in irgend einem Zusammenhange mit diesem ölartigen Körper stehen müsse, so suchte ich dieselbe auf alle Arten daraus zu erhalten, doch vergebens. Leitet man bei auffallendem Sonnenlicht Chlor zu diesem Körper, so wird dasselbe unter Abscheidung von Salzsäure aufgenommen und bei langer Einwirkung in eine weißfe feste, in Aether unlösliche Substanz verwandelt.

Wird die Chlorverbindung dieses Körpers mit Kalilauge destillirt, so färbt sich das Oel blutroth und geht theilweise über. Der alkalische Rückstand giebt, mit einer Säure übersättigt, einen starken, nicht zu verkennenden Geruch nach Phenylhydrat, während sich ein braunes Harz abscheidet. Das genauere

Studium dieses interessanten Körpers muß also spätern Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Fasst man alle in dieser Abhandlung enthaltenen Resultate noch einmal zusammen, so erhält man Folgendes :

Durch die Oxydation des Leims, vermittelt Chromsäure, werden erhalten :•erstens Blausäure, welche Veranlassung zur Entstehung eines neuen Quecksilbersalzes gab, dann Essigsäure, Baldriansäure und Benzoësäure. Ferner zwei ölarartige Producte, welche einerseits in Baldriansäure und Ammoniak, das Valeronitril, und andererseits in Essigsäure, Baldriansäure und Ammoniak zerfallen, das Valeracetonitril. Dann ferner ein nach Zimmt riechendes schweres Oel, welches nicht weiter untersucht wurde.

Ueber das cyanursäure Amyloxyd; von *Demsellen*.

Vor Kurzem erwähnte Hr. Prof. v. Liebig einer schön krystallisirenden Verbindung, welche er durch Einwirkung von Cyansäure auf Fuselöl erhalten hatte; auf Veranlassung desselben habe ich diesen Körper einer näheren Untersuchung unterworfen, deren Resultate ich hier mittheile.

Um diesen Körper darzustellen, erhitzt man in einer kleinen Retorte vollkommen trockene Cyanursäure und leitet die sich bildenden Cyansäuredämpfe in wasserfreies Fuselöl. Das Gas wird unter beträchtlicher Erhitzung des Fuselöls mit Begierde aufgenommen; hat die Einwirkung einige Zeit gedauert, so fängt es an dickflüssig zu werden und einzelne Krystalle abzusetzen, läßt man dasselbe bei diesem Zeitraum erkalten, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem fast festen Brei von