VI. *Untersuchungen über das flüchtige Oel der
Spiraea ulmaria; vom Dr. Löwig,*

Prof. der Chemie in Zürich.

Während die Untersuchungen von Pflanzen und Pflanzenstoffen eine große Anzahl Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical kennen gelehrt haben, ist, mit Ausnahme der Blausäure, keine ähnliche Wasserstoffsäure in der organischen Natur nachgewiesen worden, und von Wasserstoffsäuren mit ternärem Radicale besitzen wir bis heute, wenn man die Schwefelcyanwasserstoffsäure nicht hieher rechnet, auch nicht einmal eine entfernte Kenntniss. Die Feststellung der Erscheinungen, welche das Bittermandelöl darbietet, hat nicht allein zur bestimmten Kenntniss ternärer Radicale geführt, sondern sie hat auch gezeigt, dass es Sauerstoffsäuren mit dreifacher, Sauerstoff enthaltender Basis geben kann.

Durch die, in der folgenden Abhandlung, beschriebenen Versuche, welche mit dem flüchtigen Oele der Blüthen von *Spiraea ulmaria* angestellt wurden, ist auf überraschende Weise die erste Wasserstoffsäure mit ternärem Radicale in der organischen Natur aufgefunden worden, und sie geben vollkommen der Hoffnung Raum, dass es auch gelingen werde, das Radical derselben isolirt darzustellen.

Man wird entschuldigen, dass die Untersuchungen nicht weiter ausgedehnt, und namentlich einige der wichtigsten Erscheinungen nicht näher ausgemittelt wurden, wenn bemerkt wird, dass zu sämmtlichen Untersuchungen eine verhältnissmässig nur sehr geringe Menge Material zu Gebot stand. Wenn auch wegen der kleinen Menge Oel, über welches zu verfügen war, die einzelnen Versuche nur in einem kleinen Maassstabe ausge-

führt, und besonders zu der Elementaranalyse nur zu geringe Mengen verwandt, und dieselbe nur selten wiederholt werden konnte, so mag doch das Uebereinstimmende in den einzelnen Untersuchungen eine Wiederholung derselben theilweise ersetzen. Sollten übrigens durch spätere wiederholte Versuche die analytischen Resultate eine kleine Aenderung erleiden, so kann doch mit Gewißheit jetzt schon behauptet werden, daß der Gegenstand selbst, um den es sich handelt, dadurch nichts an seiner Bedeutung verlieren wird. Durch die mitgetheilten Untersuchungen wird die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das Oel der Spiraea rege gemacht, so daß nicht nur eine Wiederholung gegenwärtiger Arbeit, sondern auch eine weitere Bearbeitung von anderen Seiten sicher erwartet werden kann.

Hr. Apotheker Pagenstecher in Bern hat bereits durch eine Abhandlung, welche sich in Buchner's Repertorium, Bd. XLIX S. 337 ff., befindet, auf das Oel und das destillirte Wasser der Blüthen der Spiraea ulmaria aufmerksam gemacht, Hr. Pagenstecher hat in dieser Abhandlung fast alle Verbindungen, um die sich gegenwärtige Arbeit dreht, genau beschrieben, und würde er einige Elementaranalysen nur mit wenigen Substanzen angestellt haben, so wäre ihm schon damals die wahre Natur sowohl des Oels selbst, als auch mehrerer Zersetzungen und Verbindungen, die es erleidet und bildet, nicht entgangen. Hr. Pagenstecher hatte die Gefälligkeit mir das Oel zu sämtlichen Untersuchungen zu übermachen, und zugleich seine seither mit demselben gemachten Erfahrungen mitzuthemen. Auch ist in gegenwärtiger Abhandlung von den früheren Versuchen desselben Alles aufgenommen worden, was für den Gegenstand nur irgend von Bedeutung seyn konnte, so daß in mancher Beziehung die vorliegende Arbeit als mit Hrn. Pagenstecher gemeinschaftlich unternommen angesehen werden kann. Um die Uebersicht der folgenden Versuche

che zu erleichtern, sollen einige Hauptresultate, welche sich durch dieselbe ergeben, vorangestellt werden. Das Oel der Blüthen der *Spiraea ulmaria* ist eine Wasserstoffsäure, und besteht aus *einem* Atom eines Radicals $=C_{12}H_5O_4$, und aus *einem* Atom Wasserstoff, welcher mit dem Radicale die Säure bildet. Wird der Wasserstoff, welcher mit dem Radical die Säure bildet, durch Salpetersäure oxydirt, so werden von dem Radicale noch 4 Sauerstoff aufgenommen, und dadurch die Sauerstoffsäure desselben Radicals gebildet. Statt mit 1 Atom Wasserstoff kann sich das Radical auch mit 1 At. Chlor, Brom, Jod oder mit 1 Atom Metall verbinden. Diese letzteren Verbindungen werden auch gebildet, wenn die Wasserstoffsäure mit den Oxyden zusammengebracht wird. Mit dem Ammoniak dagegen verbindet sich die Wasserstoffsäure als solche. Dadurch entsteht folgende Reihe von Verbindungen:

Das Radical wird mit dem Namen Spiraeoyl, oder kürzer, Spiroil, bezeichnet. Es würde ein anderer Name gewählt worden seyn, wenn nicht bereits mit einer ähnlichen Bezeichnung bei einem verwandten Körper der Anfang gemacht worden wäre. Es ist immer mißlich den Namen für einen Pflanzenstoff von der Pflanze abzuleiten, in welcher derselbe zuerst gefunden worden, wenn mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, daß sich derselbe Körper auch in anderen Pflanzen befinde. Namen, mit welchen eine Haupteigenschaft der Substanz bezeichnet wird, sind daher in sol-

chen Fällen immer vorzuziehen. Eine besondere Eigenschaft des Spiroils besteht darin, daß es mit Sauerstoff und mit den Metallen der Alkalien und Erden gelbe Verbindungen bildet; ein Name, welcher an diese Eigenschaft erinnert hätte, wäre daher sehr passend gewesen. Im übrigen ist aber ein Name nichts anderes als ein Zeichen für einen Ausdruck, und von dieser Seite betrachtet kann es ganz gleichgültig seyn, welcher Name für irgend eine Substanz gewählt wird.

Spirilwasserstoffsäure.

Das flüchtige Oel der Blüthe der *Spiraea ulmaria* ist die Spiroilwasserstoffsäure. Man erhält dasselbe durch Destillation der Blumen mit Wasser; es wird ungefähr eben so viel Wasser abgezogen als die Blumen angewandt werden. Das erhaltene Destillat wird abermals so lange einer Destillation unterworfen bis ein Fünftel davon in die Vorlage übergegangen ist. Man erhält sodann eine concentrirte wäßrige Lösung des Oels und das Oel selbst, jedoch nur in geringer Menge. Das Oel ist schwerer als Wasser, hat eine hellgelbe Farbe und besitzt den Geruch der Blüthen in einem ausgezeichneten Grade. Mit Weingeist und Aether vermischt es sich in allen Verhältnissen, auch in Wasser ist es, jedoch in geringerer Menge löslich. Auf der Zunge erregt es eine brennende Empfindung. Lackmuspapier wird von dem, bei der Destillation des Oels darüberstreichenden Dämpfen zuerst grün gefärbt und zuletzt gebleicht. Lackmuskinktur wird von der wäßrigen Auflösung des Oels anfangs geröthet, nachher aber allmählig entfärbt, bis auf einen Stich in's Grüne. Es ist entzündlich, und brennt mit einer leuchtenden, rufsenden Flamme.

Leitet man das Oel durch eine glühende, mit Eisenstückchen angefüllte Röhre, so erhält man weder Ammoniak noch Blausäure; eben so wenig kann bei diesem Versuche eine Bildung von Schwefeleisen bemerkt werden. Weder in feuchtem noch in trockenem Sauer-

stoffgase erleidet das Oel eine Veränderung; es verdunstet vollständig. Bei einer Temperatur von -20° wird es fest. Sein Siedpunkt liegt bei $+85^{\circ}$, wobei es ohne Rückstand sich verflüchtigt. Mit den Salzbasen, namentlich mit den Alkalien und alkalischen Erden, verbindet es sich leicht zu schwer- oder unlöslichen Verbindungen.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Oel in eine schwarze kohlige Masse. Durch Chlor und Brom wird es augenblicklich zersetzt; es bildet sich Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, und Chlor- oder Bromspiroil. Nicht zu concentrirte Salpetersäure bildet sogleich Spiroilsäure; rauchende concentrirte hingegen verwandelt es in eine gelbe, sehr flüchtige, bitter schmeckende, butterartige Masse.

Die Untersuchung des wasserfreien Oels, so wie der übrigen Verbindungen, wurde auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd vorgenommen.

0,290 Grm. Oel gab. 0,694 Kohlensäure 191,89 Kohle
0,290 - - - 0,145 Wasser 16,10 Wasserstoff.

290 Theile Oel enthalten demnach:

		100 Theile.
Kohle	191,89	66,17
Wasserstoff	16,10	5,55
Sauerstoff	82,01	28,28
	290,00	100,00.

Hieraus ergeben sich folgende Atomverhältnisse:

12 At. Kohlenstoff	73,56	66,92
6 - Wasserstoff	6,00	5,35
4 - Sauerstoff	32,00	27,73
	111,56	100,00.
1 - Spiroilwasserstoff		

Es wurde ferner die Kupferverbindung des Oels einer Elementaranalyse unterworfen. Dieselbe wurde durch Schütteln einer wässrigen Auflösung des Oels mit frisch bereitetem, vollkommen reinem Kupferoxydhydrat darge-

stellt, mit der Vorsicht, daß das Oel im Ueberschuß zugegen war, und die so erhaltene grüne Verbindung bei $+160^{\circ}$ getrocknet. Bei dieser Temperatur wird die Verbindung nicht zersetzt, was daran erkannt wird, daß sich das Oel durch Zusatz einer Säure wieder unverändert aus derselben abscheidet. Auf andere Weise, z. B. durch doppelte Wahlverwandschaft läßt sich die Kupferverbindung nicht ganz rein erhalten, indem immer eine kleine Spur von der mit dem Kupferoxyd verbundenen Säure, selbst bei Ueberschuß von Alkalien, mit gefällt wird

0,174 Grm. Kupferverb. gab. 0,324 Kohlens. 89,58 Kohle

0,174 - - - 0,054 Wasser 5,99 Wassst.

Ferner wurden durch Verbrennen der Kupferverbindung bei Zutritt der Luft von

0,130 der Verbindung 0,03719 Kupferoxyd 29,68 Kupfer erhalten.

Wird nun in der Verbindung des Kupfers mit dem Oel das Kupfer als Metall angenommen, so erhält man:

Kohlenstoff	89,58	51,48
Wasserstoff	5,99	3,44
Sauerstoff	38,71	22,20
Kupfer	39,72	22,88
	174,00	100,00.

Berechnet man diese Verhältnisse auf Atome, so erhält man:

12 At. Kohlenstoff	73,56	51,71
5 - Wasserstoff	5,00	3,51
4 - Sauerstoff	32,00	22,51
1 - Kupfer	31,70	22,27
	142,26	100,00.
1 At. Spiroilkupfer		

Aus diesen Versuchen geht die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Ansicht hervor, daß das Oel eine Wasserstoffsäure mit ternärer Basis sey, und sie beweisen

ferner, daß diese Wasserstoffsäure in Beziehung auf die Metalle sich ganz gleich wie die übrigen bekannten verhalte. Diese Ansicht wird ferner dadurch unterstützt, daß wenn über verschiedene Metallverbindungen als über Spiroilkupfer oder Spiroilsilber, Chlorgas geleitet wird, sich Chlorsilber oder Chlorkupfer und Chlorspiroil bildet, ohne auch nur die geringste Bildung von Salzsäure. *Der schlagendste Beweis aber, daß das Oel eine Wasserstoffsäure ist, besteht darin, daß wenn es über Quecksilber mit Kalium in Berührung gebracht wird, sich bei ganz mäßiger Erwärmung Wasserstoffgas entwickelt, während Spiroilkalium gebildet wird, aus welchem letzteren, durch Behandlung mit Salzsäure, das Oel mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wiederum abgeschieden wird.* Die Einwirkung des Oels auf das Kalium, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam vor sich geht, wird durch schwache Erwärmung so gesteigert, daß während der Entwicklung des Wasserstoffs die Verbindung des Spiroils mit dem Kalium unter Feuerentwicklung erfolgt. Dabei wird nicht die geringste Spur von Kohle oder eine kohlenhaltige Substanz abgeschieden, und das ausgeschiedene Wasserstoffgas ist vollkommen rein. Ist das Oel, welches zu diesem Versuche angewandt wird, nicht ganz wasserfrei, so findet, so wie es mit dem Kalium in Berührung kommt, sogleich eine Wasserstoffentwicklung statt; diese hört aber nach kurzer Zeit beinahe gänzlich auf; erwärmt man nun, indem man von Weitem eine glühende Kohle nähert, den Apparat, so beginnt dieselbe von Neuem in reichlicher Menge und mit derselben Heftigkeit, wie bei Anwendung des wasserfreien Oels.

Spiroilwasserstoffsäures Ammoniak.

Uebergießt man reine Spiroilwasserstoffsäure mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, so verwandelt sich das flüssige Gemenge nach wenigen Secunden, unter Erwär-

nung und bedeutender Volumvermehrung, in eine feste Masse von spiroilwasserstoffsauem Ammoniak, welches durch Waschen mit Alkohol vom Wasser und von überschüssiger Spiroilwasserstoffsäure befreit werden kann. Es besitzt einen schwach aromatisch-rosenartigen Geruch, ist geschmacklos und besitzt eine gelbe Farbe. In Wasser ist die Verbindung beinahe ganz unlöslich, doch nimmt das Wasser, einige Zeit damit in Berührung gelassen, eine gelbe Farbe an. In kaltem gewöhnlichen Alkohol ist das spiroilwasserstoffsäure Ammoniak nur wenig löslich; dagegen wird es sowohl von kaltem als heissem absoluten Weingeist in reichlicher Menge gelöst. Lässt man die kochende Lösung erkalten, so erhält man spiroilwasserstoffsäures Ammoniak in zarten, durchsichtigen, büschelförmig gruppirten Nadeln von hellgelber Farbe krystallisirt. Im feuchten Zustande in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, zersetzt es sich nach einiger Zeit, und wird nach und nach schwarz, dann halbflüssig, es entwickelt sich Ammoniak, während ein auffallend durchdringender Geruch nach Rosenöl hervortritt.

In der Siedhitze des Wassers erleidet das spiroilwasserstoffsäure Ammoniak keine Veränderung seines Aggregatzustandes; bei $+115^{\circ}$ wird es flüssig, schmilzt wie Wachs, und verflüchtigt sich, einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, ohne Rückstand, und ohne irgend eine Veränderung zu erleiden in einem gelben Rauch. Mit einer Kali- oder Natronlösung übergossen, entwickelt das spiroilwasserstoffsäure Ammoniak den ammoniakalischen Geruch nicht sogleich, sondern erst nach längerem Zusammenseyn oder durch Erwärmen. Dieses Verhalten könnte auf die Vermuthung führen, daß sich in der Verbindung die Spiroilwasserstoffsäure und das Ammoniak in einem ähnlichen Verhältnisse finden, wie im Harnstoff Cyansäure und Ammoniak. Indessen verdient bemerkt zu werden, daß Säuren die Verbindung augenblicklich zersetzen, indem sie das Oel unzersetzt

abscheiden, während ein entsprechendes Ammoniaksalz gebildet wird.

0,213 Grm. spiroilwasserstoffsäures Ammoniak, durch Verdunsten der weingeistigen Auflösung in Krystallen erhalten, wurde durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Auflösung wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und die zurückgebliebene neutrale Salzmasse wieder in Wasser gelöst. Durch Fällern mittelst salpetersaurem Silberoxyd wurden 0,239 Chlorsilber erhalten, diese entsprechen 0,0288 Ammoniak. Es enthalten daher obige 0,213 Grm.:

Ammoniak	0,0288	13,52
Spiroilwasserstoff	0,1850	86,48
	<u>0,2138</u>	<u>100,00</u>

oder:

1 At. Ammoniak	17,18	13,38
1 - Spiroilwasserstoff	111,56	86,62
1 At. Spiroilwasserstoff-Ammoniak	<u>128,74</u>	<u>100,00</u>

Spiroilkalium.

Man erhält das Spiroilkalium 1) durch Zusammenbringen des Kaliums mit Spiroilwasserstoffsäure bei mäßiger Erwärmung unter Abscheidung von Wasserstoffgas; 2) durch Zusammenbringen sowohl der wäßrigen als reinen Spiroilwasserstoffsäure mit aufgelöstem Kali. Das Spiroilkalium ist ziemlich schwer in Wasser löslich. Wird die wäßrige Lösung langsam verdunstet, so erhält man kleine prismatische Krystalle von strohgelber Farbe. Einige Zeit der Luft ausgesetzt, zersetzt es sich, indem es Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht, auf ähnliche Weise wie das spiroilwasserstoffsäure Ammoniak. In trocknen Gefäßen hält es sich jedoch sehr lange unzer setzt. Bei seiner Zersetzung zeigt es gleichfalls den rosenartigen Geruch. Zuletzt bleibt kohlen saures Kali.

1 At. Kalium	39,20	26,87	24,93
1 - Spiroil	110,56	73,13	75,07
1 At. Spiroilkalium	149,76	100,00	100,00.

Spiroilnatrium, *Spiroilcalcium* und *Spiroilbaryum* zeigen in ihren Eigenschaften dasselbe Verhalten wie das Spiroilkalium, nur sind die zwei letzten Verbindungen noch weniger in Wasser löslich.

Spiroilmagnium kann durch Schütteln der wässrigen Spiroilwasserstoffsäure mit Bittererdehydrat erhalten werden. Es erscheint als ein hellgelbes, fast unlösliches Pulver.

Einfach Spiroileisen. Einfach Chloreisen wird von der wässrigen Lösung der Spiroilwasserstoffsäure nicht verändert; durch Zusatz von Ammoniak wird ein dunkel-violettblauer Niederschlag erzeugt.

Anderthalb Spiroileisen. Anderthalb Chloreisen bewirkt sogleich in der wässrigen Spiroilwasserstoffsäure eine schöne dunkel kirschrothe Färbung ohne Fällung. Wird diese Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, so verliert sie nach einiger Zeit die rothe Farbe, und es bleibt eine reine Auflösung von Anderthalb-Chloreisen, in welcher ein neuer Zusatz von Spiroilwasserstoff jene kirschrothe Färbung wieder hervorbringt.

Halb-Spiroilkupfer. Halb Chlorkupfer wird durch die Spiroilwasserstoffsäure nicht verändert; ein geringer Zusatz von Ammoniak bringt in dieser Mischung sogleich einen hellbraunen Niederschlag hervor.

Einfach Spiroilkupfer. Diese Verbindung erhält man am besten durch Schütteln einer wässrigen Lösung der Spiroilwasserstoffsäure mit frisch bereitetem Kupferoxydhydrat. Dieses verliert sogleich seine blaue Farbe und verwandelt sich in grüne. Vermischt man schwefelsaure Kupferoxydlösung mit aufgelöstem Spiroilkalium, so fällt ein voluminöser Niederschlag zu Boden, der sich

aber nur langsam abgelagert und ein deutlich krystallinisches Ansehen besitzt.

Spiroilzink. Zinkoxyd mit der wässrigen Lösung der Spiroilwasserstoffsäure geschüttelt, entzieht dem Wasser sehr schnell die Säure. Das Wasser nimmt eine gelbe Farbe an. Durch Abdampfen unter der Luftpumpe erhält man einen gelben pulvrigen Rückstand. Die wässrige Lösung des Spiroilzinks wird durch Anderthalb-Chlor-eisen kirschroth gefärbt.

Spiroilblei. Reines Bleioxyd bildet, mit der Spiroilwasserstoffsäure zusammengebracht, kein Spiroilblei. Frisch bereitetes Bleioxydhydrat hingegen, mit der wässrigen Säure einige Zeit in Berührung gelassen, verwandelt sich in ein aus kleinen glänzenden Blättchen bestehendes hellgelbes Pulver von Spiroilblei.

Spiroilquecksilber. Roth's Quecksilberoxyd, mit der wässrigen Säure unter öfterem Schütteln lange in verschlossenen Gefäßen stehen gelassen, läßt dieselbe unverändert. Man erhält aber Spiroilquecksilber, indem man Spiroilwasserstoffsaures Ammoniak mit einer concentrirten Sublimatauflösung übergießt. Der sich bildende Niederschlag ist voluminös, von flockiger Beschaffenheit und hell strohgelber Farbe.

Spiroilsilber. Silberoxyd löst sich in der wässrigen Spiroilwasserstoffsäure zum Theil auf. Die Lösung hat eine gelbe Farbe und einen metallisch bitteren Geschmack. Durch Abdampfen im luftleeren Raum wird ein schwarzbrauner Rückstand erhalten, welcher die Eigenschaft besitzt, in der Lichtflamme mit Detonation sich zu entzünden, unter Zurücklassung von metallischem Silber. Dieselbe Eigenschaft zeigt auch der unaufgelöst gebliebene Antheil des Oxydes, welcher ebenfalls eine schwarzbraune Farbe angenommen hat.

Die Verbindungen der Metalle mit dem Spiroil lassen sich größtentheils auch durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen, nur müssen die Verbindungen schwer- oder unlöslich seyn, und zur Darstellung sehr concentrirte Lösungen von leicht löslichen Salzen angewandt werden. So wird zur Kalkverbindung das Chlorcalcium, zur Zinkverbindung das essigsäure Zinkoxyd, zur Talkverbindung das Chlormagnium, zu den Eisenverbindungen das Einfach- und Anderthalb-Chloreisen angewandt. Als Spiroilverbindung wählt man am besten das spiroilwasserstoffsäure Ammoniak, welches mit der concentrirten Lösung des Salzes übergossen wird. Auch das Spiroilbaryum, welches am leichtesten durch Sättigen des Barytwassers mit der Säure erhalten wird, kann als concentrirte Lösung sehr gut zur Darstellung verschiedener Spiroilverbindungen angewandt werden. Die durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellten Verbindungen haben selten ein krystallinisches Ansehen, sondern erscheinen fast immer als ein feines und mattes Pulver.

Spiroilsäure.

Behandelt man die Spiroilwasserstoffsäure mit einer nicht zu concentrirten Salpetersäure bei ganz mäßiger Erwärmung, und mit der Vorsicht, daß die Salpetersäure nicht im Ueberschuß angewandt wird, so verwandelt sich das Oel unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe in eine feste krystallinische Masse. Die so erhaltene Substanz ist die Spiroilsäure ¹⁾. Sie ist beinahe geruchlos, der Geschmack ist anfangs nicht auffallend, hinterher aber bemerkt man heftiges Kratzen im Schlunde und einen starken Reiz zum Husten.

Die Spiroilsäure ist schmelzbar und zeigt große Neigung zum krystallisiren, besonders wenn sie aus dem ge-

1) Wird bei dieser Operation das Gas, welches sich entwickelt, in eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Chlorbaryum geleitet, so wird nicht die geringste Spur kohlen-saures Baryt gebildet.

schmolzenen Zustande wieder in den festen zurückgeht. In verschlossenen Gefäßen kann sie sublimirt werden, jedoch wird meistens bei dieser Operation ein Theil zersetzt, unter Zurücklassung einer kohligen Masse. Im wasserfreien Zustande, wie sie durch Schmelzen erhalten wird, hat die Spiroilsäure eine schwach gelbe Farbe. Wird sie aber der Luft ausgesetzt, so zieht sie Feuchtigkeit an, und erlangt dadurch eine tiefe gelbe Farbe. In Weingeist und Aether ist sie leicht löslich; in Wasser aber nur in geringer Menge. Die Lösungen färben Haut und Nägel bleibend gelb. Lackmuspapier wird tief gelb gefärbt, eine Röthung aber kann nicht wahrgenommen werden. Wird die weingeistige Lösung der Spiroilsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so bleibt dieselbe in zarten durchsichtigen Prismen von goldgelber Farbe zurück.

I. 0,190 geschmolzene Spiroilsäure gaben 0,350 Kohlensäure = 96,77 Kohle.

0,190 dito gaben 0,060 Wasser = 6,66 Wasserstoff.

II. 0,243 geschmolzene Spiroilsäure gaben 0,450 Kohlensäure = 124,42 Kohle.

0,243 dito gaben 0,075 Wasser = 8,33 Wasserstoff.

Aus diesen Verhältnissen ergeben sich für 100 Th.:

	I.	II.
Kohlenstoff	50,92	51,18
Wasserstoff	3,50	3,43
Sauerstoff	45,58	45,39
	100,00	100,00.

Auf Atome berechnet, finden sich:

12 At. Kohlenstoff	73,56	51,58
5 - Wasserstoff	5,00	3,50
8 - Sauerstoff	64,00	44,92
1 At. Spiroilsäure	142,56	100,00.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs in dem Augenblicke, in welchem das eine Atom Wasserstoff der Spiroilwasserstoffsäure oxydirt wird, von dem Radicale noch 4 Atome Sauerstoff aufgenommen werden. Hierdurch erklärt sich auch die Bildung der grofsen Menge salpetriger Säure, selbst bei Anwendung einer nur geringen Quantität Oel. Da sich vermuthen liefs, dafs bei der Oxydation ein Theil Salpeter- oder salpetriger Säure vom Radicale aufgenommen würde, eine Vermuthung, die auch noch dadurch unterstützt wird, dafs die Spiroilsäure Haut und Nägel bleibend gelb färbt, eine Eigenschaft, welche übrigens auch dem Spiroilkalium und mehreren anderen Spiroilmetallen zukommt, so wurden verschiedene Versuche, sowohl zur Auffindung des Stickstoffs, so wie der genannten Säure, angestellt, aber weder von der einen noch der anderen Substanz nachgewiesen.

Wird die Spiroilsäure mit Kalium über Quecksilber ganz wenig erwärmt, so tritt plötzlich die heftigste Feuerentwicklung ein, wobei die Gefäfsse jedesmal mit grofser Gewalt zerschmettert werden. Bei diesem Versuche wird, auch bei Ueberschufs von Kalium, nur ein Theil Spiroilsäure zersetzt; es scheidet sich eine schwammige Kohle aus, und es bildet sich ein Gemenge von Spiroilkalium mit schwefelsaurem Kali.

Die reinen Alkalien verbinden sich sehr leicht mit der Spiroilsäure zu gelben Verbindungen, die durch Verdunsten der wäfsrigen Lösung in kleinen gelben Krystallen erhalten werden. Hat man die Spiroilsäure in Aether gelöst, und schüttelt man diese Lösung mit aufgelöstem Kali oder Natron, so wird augenblicklich dem Aether die Säure entzogen. Die alkalischen Salze der Spiroilsäure lassen sich auch in Weingeist auflösen.

Sättigt man Ammoniak mit Spiroilsäure, so erhält man eine dunkel blutrothe Lösung. Wird diese zur Trocknifs verdunstet, so bleibt ein gelber Rückstand, welcher, mit Aetzkali zusammengerieben, sogleich einen

starken ammoniakalischen Geruch entwickelt. Wird das spiroilsaure Ammoniak in verschlossenen Gefäßen einer höheren Temperatur ausgesetzt, so zerlegt es sich; es entwickelt sich etwas Ammoniak, während ein öliger Körper überdestillirt, dessen Natur jedoch, wegen zu geringer Menge, nicht näher untersucht werden konnte.

Die wäßrige Lösung des spiroilsauren Natrons giebt, mit essigsauerm Bleioxyd einen gelben, mit Kupferoxydsalzen einen grünen Niederschlag.

Anderthalb Chromeisen wird von dem spiroilsauren Natron nicht gefällt; dagegen, wie von dem Spiroilnatron, tief kirschroth gefärbt.

Werden die spiroilsauren Salze bei Zutritt der Luft erhitzt, so verpuffen sie sich lebhaft, unter Zurücklassung der reinen oder kohlenauren Basis und einer stark abfärbenden Kohle. Mengt man die spiroilsauren Salze mit leicht brennbaren Substanzen, wie mit Schwefel, so detoniren sie beim Erhitzen.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig auf die Spiroilsäure ein; es entstehen augenblicklich Dämpfe von salpetriger Säure, während eine gelbe dickflüssige Masse gebildet wird, die erst nach einigen Tagen erhärtet. Diese gelbe Substanz hat einen ausgezeichnet bitteren Geschmack, färbt Speichel, Haut, Nägel u. s. w. tief gelb, ist schmelzbar und destillirbar, und besitzt in einem auffallenden Grade den Geruch nach frischer Butter. Kleesäure wird nicht gebildet. Mit Wasser einer Destillation unterworfen, geht sie mit den Wasserdämpfen unzersetzt, theils aufgelöst, theils als gelbes Pulver über. Wird der Rückstand von der wäßrigen Destillation, nachdem der gelbe Körper überdestillirt war, langsam verdunstet, so erhält man durchsichtige, ungefärbte prismatische Krystalle, deren Natur noch näher zu bestimmen ist.

Es wurde mehrmals versucht eine Elementaranalyse

mit dieser Substanz, welche saure Eigenschaften besitzt, zu veranstalten, aber jedesmal wurde, selbst bei dem vorsichtigsten Erhitzen, das Kupferoxyd in die Chlorcalciumröhre geschleudert, während öfters ein Theil unzersetzt in den Kaliapparat geführt wurde. Die Bestimmung der Kohlensäure ist jedoch einigemal gelungen. Nach dieser muß diese gelbe Substanz ein sehr sauerstoffreicher Körper seyn.

Chlorspiroil.

Das Chlorspiroil erhält man durch Zersetzung der Spiroilwasserstoffsäure mit Chlor. Man läßt in einem passenden Apparate über die wasserfreie Säure sehr langsam und ohne den Apparat zu erwärmen, vollkommen trocknes Chlorgas streichen. Es beginnt augenblicklich Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure; geht die Entwicklung des Chlorgases nicht rasch, so findet nur eine unbedeutende Wärmeentwicklung statt. Man fährt mit der Entwicklung des Chlorgases so lange fort, bis sich keine Dämpfe von Salzsäure mehr zeigen. Die Spiroilwasserstoffsäure verwandelt sich vollständig in eine weißse, deutlich krystallisirte Masse. Ist aber das Oel fest geworden, so entfernt man den Chlorapparat und sublimirt bei der gelindesten Wärme das gebildete Chlorspiroil. Man erhält die schönsten Krystallblättchen von blendend weißer Farbe, welche bei sehr geringer Wärme schmelzen, und, wie bereits bemerkt, sich leicht von einer Stelle zur andern sublimiren lassen. Erhitzt man das Chlorspiroil stark, so färbt sich die geschmolzene Masse dunkler; und es bleibt ein sehr geringer kohligter Rückstand. Aufser Chlorwasserstoffsäure und Chlorspiroil wird kein anderes Product gebildet.

Das reine Chlorspiroil besitzt einen eigenthümlichen etwas aromatischen Geruch, der jedoch sehr viele Aehnlichkeit mit dem Geruche verdünnter Blausäure hat. Sein Siedpunkt scheint den des Wassers nicht zu über-

steigen. Es ist entzündlich, und brennt mit einer grünlich rufenden Flamme.

In Wasser ist es ganz unauflöslich. Wird es mit Wasser gekocht, so wird es vollständig verflüchtigt; dabei bildet sich nicht die geringste Spur von Salzsäure. Es wird weder von trockner noch feuchter Luft verändert.

In Aether und Weingeist ist das Chlorspiroil leicht löslich. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Kupferoxyd einen grüngelben Niederschlag; Bleioxydsalze werden gelb gefällt. Barytwasser entzieht der weingeistigen Lösung augenblicklich das Chlorspiroil und bildet mit demselben einen gelben Niederschlag.

Mit den Alkalien giebt das Chlorspiroil neutrale, schwer lösliche, gelbe Verbindungen. Eisenoxydsalze werden von denselben schwarzblau gefärbt.

In den Verbindungen des Chlorspiroils mit den Metalloxyden und Alkalien scheint das Chlorspiroil als solches enthalten zu seyn, denn man erhält unverändertes Chlorspiroil, wenn diese Verbindungen durch eine Säure zersetzt werden. Salpetersaures Silberoxyd bringt in den, durch Salpetersäure zersetzten alkalischen Verbindungen, nachdem man durch Filtriren das Chlorspiroil getrennt hat, eine kaum bemerkbare Trübung hervor. 0,780 Grm. Chlorspiroil lieferten, auf die angegebene Weise behandelt, 0,09 Grm. Chlorsilber, also kaum 0,02 Grm. Chlor. Dieser kleine Chlorgehalt rührte ohne Zweifel von beigemengter Salzsäure her; denn von 0,628 Grm. Spiroilwasserstoffsäure wurden 0,795 Grm. Chlorspiroil erhalten; es hätten also wenigstens 0,157 Grm. Chlor aufgenommen werden müssen.

Wird Chlorspiroil mit Kalium bei ganz gelinder Wärme zusammengeschmolzen, so erfolgt plötzlich eine heftige Feuerentwicklung. Ein Theil des Chlorspiroils wird dabei zersetzt; es scheidet sich Kohle ab, während ein anderer Theil sich mit dem gebildeten Kali vereinigt.

Wird die zurückgebliebene Masse in Wasser gelöst, die Lösung durch Salpetersäure zersetzt, so fällt reines Chlorspiroil zu Boden. In der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit giebt salpetersaures Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber. Wird die neutrale Auflösung des Chlorspiroilkalis langsam verdunstet, so erhält man gelbe Krystalle, welche ganz geschmacklos und in Weingeist unlöslich sind. Erhitzt man diese Krystalle in einem Platintiegel, so tritt, bei einer Temperatur, bei welcher der Tiegel noch lange nicht glüht, durch die ganze Masse eine Feuererscheinung ein. Die Masse schwärzt sich und verwandelt sich bei anhaltender Hitze in reines Chlorkalium, in dessen wässriger Lösung nicht die geringste alkalische Reaction wahrgenommen wird.

Aus allen diesen Versuchen scheint die eben ausgesprochene Ansicht, als verbände sich das Chlorspiroil als Ganzes mit den Salzbasen, bestätigt zu werden. Es kann sich hieran die Frage reihen, ob die sauren Eigenschaften des Chlorspiroils vom Chlor herrühren, und ob sich solche Chlorsäure (im Sinne der Sauerstoffsäure) mit beiden verbinden könne? Bis jetzt sind solche Verbindungen nicht bekannt, und deshalb möchte es wohl einfacher seyn, daß, wenn Chlorspiroil mit einem Metalloxyde zusammengebracht wird, 4 Atome Chlormetall und 1 Atom spiroilsaures Salz gebildet werden. Setzt man zu der Auflösung dieser zwei Salze eine Säure, so wird wieder Chlorspiroil abgeschieden und ein entsprechendes Metallsalz gebildet. Eben so kann man sich Doppelverbindungen denken, welche aus einem Chlormetalle und einem bromigsauren Salze bestehen, aus welchen, durch Zusatz einer Säure, Chlorbrom abgeschieden wird.

0,327 Grm. geschmolzenes Chlorspiroil gaben 0,593 Grm.

Kohlensäure = 162,94 Kohle.

0,327 dito gaben 0,099 Wasser = 10,98 Wasserstoff.

0,327 Grm. Chlorspiroil in vollkommen chlorfreiem Kali gelöst, die Lösung abgedampft und den trocknen Rück-

Rückstand im Platintiegel geglüht, lieferten, nachdem die beim Glühen sich gebildete Masse in Wasser gelöst und durch Salpetersäure gesättigt war, 0,306 geschmolzenes Chlorsilber = 0,754 Chlor.

Kohlenstoff	162,94	49,83
Wasserstoff	10,98	3,35
Sauerstoff	77,68	23,77
Chlor	75,40	23,05
	327,00	100,00.

1 Atom Chlorspiroil besteht daher aus:

12 At. Kohlenstoff	73,56	50,38
5 - Wasserstoff	5,00	3,42
4 - Sauerstoff	32,00	19,36
1 - Chlor	35,47	26,84
	146,03	100,00.

Es wurde angegeben, daß von 0,628 Grm. Spiroilwasserstoffsäure 0,795 Chlorspiroil erhalten wurden. Nach dem festgestellten Atomgewichte müssen 111,56 Spiroilwasserstoff 146,03 Chlorspiroil liefern:

$$111,56 : 146,03 = 0,628 : 0,790.$$

Bromspiroil.

Am einfachsten erhält man Bromspiroil, wenn Spiroilwasserstoffsäure mit Brom in einem Becherglas übergossen wird. Es beginnt sogleich die Entwicklung der Bromwasserstoffsäure; die Mischung erwärmt sich merklich, und gesteht zuletzt zu einer festen, grauweißen, krystallinischen Masse. Auch durch Schütteln der wäßrigen Spiroilwasserstoffsäure mit Bromwasser bildet sich sogleich Bromspiroil, welches in weißen Flocken zu Boden fällt; die darüber stehende Flüssigkeit ist farb- und geruchlos, und enthält Bromwasserstoffsäure. Um das Bromspiroil von anhängendem Brom und Spiroilwasserstoff zu befreien, schmilzt man es im Wasserbade, und

hält es so lange flüssig, bis sich keine sauren Dämpfe mehr zeigen.

Das Bromspiroil kommt in seinen Eigenschaften ganz mit dem Chlorspiroil überein. Es ist in Wasser ganz unlöslich; dagegen löst es sich leicht in Aether und Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung erhält man es durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt. Das Bromspiroil schmilzt bei einer etwas höheren Temperatur als das Chlorspiroil; läßt sich aber wie dieses vollkommen sublimiren. Kocht man es mit Wasser, so verflüchtigt es sich unzersetzt.

Auch zu den Salzbasen verhält es sich ganz wie das Chlorspiroil, nur sind die alkalischen Salze schwerer löslich. 0,480 Grm. Bromspiroil, in Kali gelöst und die Lösung durch Salpetersäure zersetzt, lieferten nur 0,02 Bromsilber.

I. 0,510 Grm. geschmolzenes Bromspiroil gaben 0,690 Kohlensäure = 190,78 Kohle.

0,510 dito gaben 0,119 Wasser = 13,11 Wasserstoff.

Ferner wurden von 0,105 Grm. Bromspiroil, durch vorhergegangene Lösung in reiner Kalilauge und Verbrennung der entstandenen Verbindung, 0,100 Grm. Bromsilber erhalten. 0,510 Grm. Bromspiroil würden demnach 0,485 Bromsilber = 0,2036 Grm. Brom liefern.

Kohlenstoff	190,78	37,41
Wasserstoff	13,11	2,57
Sauerstoff	192,41	20,02
Brom	203,60	40,00
	510,00	100,00.

II. 0,325 Grm. Bromspiroil lieferten:

0,457 Grm. Kohlensäure 126,00 Kohle

0,081 - Wasser 8,99 Wasserstoff.

II. 0,305 Grm. Bromspiroil lieferten:

0,409 Grm. Kohlensäure 113,00 Kohle

0,071 Wasser 7,88 Wasserstoff.

Wird zu diesen Verhältnissen die Brombestimmung in I. gerechnet, so erhält man in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	38,77	37,05
Wasserstoff	2,72	2,55
Sauerstoff	18,51	20,40
Brom	40,00	40,00
	100,00	100,00.

Auf Atome berechnet, ergeben sich:

12 At. Kohlenstoff	73,56	38,80
5 - Wasserstoff	5,00	2,62
4 - Sauerstoff	32,00	17,10
1 - Brom	78,39	41,48
1 - Bromspiroil	188,95	100,00.

Jodspiroil.

Spiroilwasserstoff löst Jod in großer Menge auf, und bildet damit eine schwarzbraune Flüssigkeit; Bildung von Jodwasserstoffsäure wird aber nicht wahrgenommen. Man erhält Jodspiroil durch Destillation des Chlor- oder Bromspiroil mit Jodkalium. Schon beim Zusammenreiben dieser Substanzen findet ein Austausch der Bestandtheile statt, und beim Erwärmen sublimirt Jodspiroil. Es ist fest, hat eine dunkelbraune Farbe, ist leicht schmelzbar, und zeigt im Allgemeinen dieselben Eigenschaften in Beziehung auf seine Löslichkeit in Wasser, Aether und Weingeist, auf sein Verhalten zu Salzbasen, wie das Chlor- und Bromspiroil.