Die gewählten Beispiele zeigen eine bedeutende Verschiedenheit in den Mengen der einzelnen Bestandtheile. An ein und demselben Ort gefundene, zu gleichem Zwecke dienende Bronzegegenstände enthalten bald mehr, bald weniger Zinn oder Zink oder Blei, so dass es mehr scheint, dass diese Schwankungen auf die unreinen Materialien zurückzuführen sind, als auf absichtlich ausgeführte wechselnde Zusätze.

A) E. Kopp, Jahresber. der Fortschr. der Chemie von Liebig und Kopp 1865. S. 768; B) Terreil, ebendas.; C) A. H. Church, ebendas.; D) Arnaudes, ebendas. 1860, S. 686; E) H. Struve, ebendas. 1866, S. 841; F) Olivier, ebendas. 1864. S. 755.

Vanilla - Säure.

Von P. Carles. Aus dem American. Journal of Pharmacy; übersetzt von Dr. F. Elsner. *)

Vanille wird bei längerer Aufbewahrung gewöhnlich mit krystallinischen Nadeln bedeckt. Da diese Krystallisation als ein Zeichen guter Qualität angesehen wird, so ist häufig versucht worden, diese Eigenschaft auch geringeren Sorten zu ertheilen, was einfach dadurch bewirkt ist, dass man einige Krystalle in das Aufbewahrungsgefäß hinein gelegt hat.

Früher, und der Irrthum ist in neueren Werken wiederholt worden, versicherte Vogel, dass diese Masse aus Zimmt- oder Benzoëssäure bestände; Wittstein hielt sie für Cumarin. Vée, welcher den Schmelzpunkt dieser verschiedenen Substanzen verglich, entdeckte den Irrthum und zeigte, dass es eine eigenthümliche Säure sei. (Journ. de Pharm. et de Chimie, (3) XXXIV, 412.) Um dieselbe Zeit untersuchte Goble den chemischen Character dieser Krystalle, verglich ihn mit dem des Cumarin und schlug für sie den Namen

*) Die erste Notiz siehe Bd. 150 S. 249 d. Zeitschr.

Vanillin, oder aromatisches Princip der Vanille vor. (Ibidem; 404.). Später nahm in Deutschland Stokkebye das Project auf. (Zeitschrift für Chemie, 1865, pag. 467.). Er stellte den Schmelzpunkt auf 82° C. fest, im Gegensatz zu Gobley (75°) und Vée (78°), und nannte, in Anbetracht der sauren Eigenschaften der Krystalle, sie Vanillensäure. Endlich setzte Stokkebye die Formel, welche Gobley durch $C^{20}H^6O^4$ ausgedrückt hatte, auf $C^{34}H^{22}O^{20}$ (nach alter Schreibweise) fest. Diese Differenzen in Formel und Schmelzpunkt schienen zu zeigen, dass, wenn beide Arbeiter dieselben Krystalle untersucht haben, sie nicht von gleicher Reinheit gewesen sein können. Es veranlasste das Carles, die gegenwärtige Untersuchung vorzunehmen.

Anstatt die Vanillasäure direct aus der Vanille zu ziehen, zog Carles vor, den Bodensatz der Gefässe zu reinigen, in welchen Vanilla aufbewahrt wurde. Er machte von einer Probenmischung verschiedener Sorten durch Kochen eine wässrige Lösung, entfärbte mit thierischer Kohle und filtrirte durch ein benässtes Filter. Nach geschehener Abkühlung des Filtrates fand sich die Säure abgesetzt und wurde wiederholter Umkrystallisation unterworfen. Bei langsamer Abkühlung wurden durchscheinende, prismatische, farblose, bisweilen über zwei Centimeter lange, Krystalle erhalten. Frisch bereitet, und bei sehr reiner Beschaffenheit war der Geruch derselben nur schwach, wurde aber stärker beim Erhitzen; der Geschmack war pikant. Diese erhaltene Vanillasäure schmolz zwischen 80° und 81° C. Auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt sie sich ohne Zersetzung, ist aber nur schwierig und bei einer Hitze von 280° C. zu destilliren. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen. Wasser löst bei 15° C. 1,2 Proc.; in siedendem Wasser ist sie sehr leicht löslich. Bicarbonate werden unter Aufbrausen von ihr zersetzt und alkalische Basen in der Kälte, erdige Basen bei Anwendung von Wärme vollständig gesättigt. Reine concentrirte Schwefelsäure färbt sie in der Kälte gelb; enthält aber die Schwefelsäure Spuren von Salpetersäure, so wird eine scharlachrothe Färbung her-

vorgerufen; dieselbe Erscheinung zeigt sich mit reiner Schwefelsäure bei Anwendung harziger Krystalle. Verdünnte Salpetersäure greift die Vanillasäure wenig an, concentrirte Salpetersäure verwandelt sie dagegen vollständig in Oxalsäure. Chlor, Brom und Jod rufen Substitutionsproducte hervor. Säuren fällen sie aus concentrirten wässrigen oder alkoholischen alkalischen Lösungen mit wenig sichtbarer Veränderung, nachdem man sie einige Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt hatte. Sie färbt Lösungen der Eisencyanidsalze, reducirt Silber und wird von den essigsauren Bleisalzen vollständig aus allen Lösungen gefällt. Die Constitutionsformel ist von Carles angegeben als $C^{16}H^8O^6$ (alte Bezeichnung).

	Gefunden.	Berechnet.
	I.	II.
Kohlenstoff	63,14	63,13
Wasserstoff	5,55	5,69.

Der Autor beschreibt folgende Verbindungen der Vanilla-Säure, welche er untersucht hat: Vanillasaures Blei ($C^{16}H^7PbO^6$).

Büschel von weissen Krystallen, welche strahlenförmig von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt auslaufen, entstehen beim langsamen Abkühlen einer Mischung von wässriger concentrirter Vanillasäurelösung mit einer Lösung von neutralem essigsauren Blei.

Vanillasaure Magnesia ($C^{16}H^7MgO^6$). Farblose, geruchlose Krystalle, welche schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether sind. Man erhält sie leicht durch doppelte Zersetzung von frischem vanillasauren Baryt und schwefelsaurer Magnesia, oder durch Sättigung einer kochenden Vanillasäurelösung mit hydratischer oder kohlensaurer Magnesia und langsames Erkaltenlassen der Flüssigkeit.

Vanillasaures Zink ($C^{16}H^7ZnO^6$). Setzt sich beim Erkalten einer heiss gesättigten Vanillasäurelösung mit Zinkoxyd oder kohlensaurem Zink in weissen Krystallen ab, die kaum löslich in kochendem Wasser sind.

Jodverbindungen ($C^{16}H^7JO^6$ und $C^{16}H^6J^2O^6$). Die erstere Verbindung stellt Krystalle dar, welche weiss, perlmutterartig glänzend erscheinen, geruchlos oder von schwachem Geruch sind, schwer löslich in Alkohol und Aether, bei 74^0 schmelzen und ohne Zersetzung flüchtig sind. Sie wird erhalten durch Vermischung einer Lösung von 2 g. Vanillasäure in 50 g. Wasser mit einer Lösung von 1,5 g. Jod in 50 g. Alkohol, aus welcher Mischung sie nach einigen Stunden ausgeschieden wird. Die zweite der oben genannten Verbindungen erhält man, wenn man Jod in Ueberschuss anwendet, ebenfalls als perlenglänzende Krystalle. Sie ist schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Chloroform, leicht löslich in heissem Aether und Alkohol.

Bromverbindung ($C^{16}H^6Br^2O^6$). Perlglänzende, gelbliche, geruchlose Krystalle, welche schwach löslich in Wasser, mehr löslich in Alkohol, Aether und Chloroform sind, und erhalten werden durch allmähliges Zufügen eines geringen Ueberschusses von Brom zu einer concentrirten wässrigen Vanillasäurelösung. Der entstehende Niederschlag wird erst aus Alkohol, sodann aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Wenn Vanillasäure mit Pottasche geglüht, und die erkaltete Masse mit Wasser, Salzsäure und Aether zusammengerieben wird, so entstehen kleine weisse, geruchlose, prismatische Krystalle, welche der Autor für eine neue Säure hält, für welche er den Namen Oxyvanillasäure vorschlägt, da er die Formel $C^{18}H^8O^8$ beilegt. — Wenn Vanillasäure in einer verschlossenen Röhre mit Jodwasserstoffsäure erhitzt wurde, wurde Methyl-Jodür erhalten.

Auf Grund dieser Untersuchungen ist Carles geneigt, zu schliessen, dass die Efflorescenz der Vanille keine der bisher beschriebenen Substanzen darstellt, sondern eine eigenthümliche Säure sei, isomer mit der Anissäure, methylsalicyligen Kresotinsäure, Oxatolylsäure und vielen anderen aromatischen Verbindungen.

Den neueren Ansichten gemäss würde die Säure eine zweibasische Säure d. h. eine solche, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome eines einatomigen, oder durch ein Atom eines zweiatomigen Elementes zu ersetzt ist. Die typische Formel würde folgende sein:

Die typischen Formeln für das Blei-Magnesium- und Baryumsalz würde folgende sein:

Das Zinksalz würde ein saures Salz sein; seine Formel:

und die Formeln für die Jod- und Bromverbindungen ergeben sich von selbst:

Verhalten einiger organischen Säuren zur Vegetation der Schimmelpilze.

Von Hermann Werner, Apotheker in Breslau.

Vorgetragen in der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur zu Breslau am 13. März 1873.

Im Laufe des vergangenen Sommers bekam ich durch die königl. Regierung wiederholt Gelegenheit, Wasser-Analysen vorzunehmen. Zucker- und Stärkefabriken liessen Producte der faulen Gährung, mit Wasser gemengt, ohne vorher die nothwendige Desinfection der Waschwasser in genügender Weise vorgenommen zu haben, zu Unrecht in benachbarte Gräben fliessen, deren Wasser den Adjacenten zum Haus- und Küchenbedarf diente, welches aber durch das Zufließende nach allen Richtungen hin total unbrauchbar wurde. Die Adjacenten wurden klagbar, und sandten Proben von dem