einer festen Substanz auf dem Wasser und lagen auf dem Boden des Gefäßes, sie betrugen aber kaum mehr als einen Gran dem Gewichte nach, zu wenig, um eine Untersuchung möglich zu machen. Eine Untersuchung der übrigen Bestandtheile wird durch das viele Salz und die Essigsäure so umständlich, dass wir davon abstanden.

Wenn einige Centner von *Capparis spinosa* (die ganze Pflanze), die bestellt wurden, angelangt sein werden, wird die Untersuchung dieser Pflanze sogleich fortgesetzt werden, um die Lücken auszufüllen, welche sich in der obigen Arbeit finden.

P. S. Dieser Arbeit wird eine Anzahl von Untersuchungen über eine Reihe von Substanzen folgen, welche ich mit dem Namen von Genussmitteln bezeichnen möchte, da sie von den Menschen genossen werden, ohne dass sie als Nahrungsmittel zu betrachten sind, schon der geringen Menge wegen, in der sie verzehrt werden. R.

XIV.

Die Bestandtheile des Runkelrübenfuselöls.

Von

Dr. *Alexander Müller.*

Zu Altshausen im südlichen Württemberg und wahrscheinlich auch anderweitig, findet man in den Destillationsgefäßen der zu Weingeist vergohrenen Runkelrübenmelasse ein Oel von dicklicher Consistenz, dunkelgrüner Farbe, undurchsichtig, von saurer Reaction und einem penetranten Geruch, wie er in schwächerem Grade an der unvergohrenen Melasse und dem Runkelrübenspiritus bemerkbar ist. Indem es unter gleichen Umständen als das Kartoffelfuselöl entsteht, wird man es Runkelrübenfuselöl zu nennen haben.

Die grüne Farbe ist dem Fuselöl nicht eigen; sie rührt von Kupferoxyd her, welches bei der Destillation als Oxydul zurückbleibt, ohne Veränderung des Oels aber durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden kann, das Oel wird dadurch bräunlich gelb. Durch darauf folgende Behandlung mit

kohlensaurer Kalilösung trennte ich den sauren Bestandtheil des Oels von einem neutralen, welcher als braunes Oel auf der Seifenlösung schwamm und vermittelst eines Scheidetrichters abgehoben ward.

I. Saurer Bestandtheil.

Ungefähr zwei Drittheile des Oels waren unter Kohlensäureentwicklung bei schwacher Erwärmung aufgelöst worden; auf Zusatz einer Säure schieden sie sich wieder aus und bildeten ein schwach bräunliches Oel, das nach seinem Geruch für Buttersäure oder ein Homologon derselben gehalten werden musste. Da ich es jedenfalls mit einem Gemenge zu thun hatte, schritt ich sogleich zur Trennung und benutzte die Liebig'sche Methode der Destillation mit partieller Sättigung.

Als ich zu diesem Zwecke das Oel mit kohlensaurem Natron zusammen brachte, löste sich dasselbe, doch schied sich ein Theil der gebildeten Natronsalze sogleich wieder aus wie gewöhnliche Seife beim Aussalzen. Ich nahm diesen Theil ab, löste in reinem Wasser, fällte mit Chlorcalcium, kochte mit Wasser aus, um die Fettsäure von niedrigerem Aequivalente zu entfernen, und zersetzte endlich mit Salzsäure: es resultirte ein bräunliches Oel von schwachem Geruch, das auch bei Temperaturen von 8—10° nicht fest sondern nur etwas syrupartiger wurde. Ob es ein Gemenge von Margarinsäure mit Oleïnsäure war, habe ich nicht genauer untersucht, als ich erfuhr, dass man die Melasse mit Seife zu versetzen pflege.

Die Natronverbindungen, welche in Lösung geblieben waren, zersetzte ich zur Hälfte mit Schwefelsäure und destillirte. Den erst übergegangenen Theil bezeichne ich mit Aa, den zweiten mit Ab; das Destillationsproduct nach vollständiger Zersetzung unterscheide ich durch B.

Die Säuren Aa und b waren theils in dem mitdestillirten Wasser gelöst, theils schwammen sie darauf als farblose Oelschicht von ausgezeichnetem Buttersäuregeruch; sie wurden mit sammt dem Wasser durch Baryhydrat neutralisirt, worauf ich den überschüssigen Baryt in kohlensaures Salz verwandelte und von der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit durch Filtriren trennte. Bei dem Kochen wurde die Aa Flüssigkeit durch Salzausscheidung ganz breiartig, während sie einige Grade unter dem Siede-

punkt dünnflüssig war, Brazier und Gossleth geben diess als Eigenthümlichkeit des capronsauren Baryt an.

Aus dem Filtrat krystallisirte beim Erkalten ein Salz in seidenglänzenden Blättchen, das nach dem Ablaufen der Mutterlauge fast trocken gepresst und mit Aa 1 bezeichnet wurde. Nach vollständigem Erkalten war ein zweites Salz von ähnlichem Aeussern krystallisirt Aa2; ein Salz Aa 3 wurde erhalten durch Behandlung der verdampften Lösung mit wenig kaltem Wasser, welches das leicht löslichste Salz oder das der niedrigsten Fettsäure aufnahm und beim Verdunsten in schaumartigen Blättchen zurückliess. Wegen der geringen Ausbeute von Salzen musste ich für Ausmittlung der Säure mit Aequivalentgewichtsbestimmungen mich begnügen. Die Salze wurden bei 100° getrocknet und mit reiner Schwefelsäure geglüht; als Aequivalente berechnete ich Ba=68,6; C=6,0; H=1,0; O=8,0; S'=16,0.

Salz Aa 1. 0,276 Gr. gaben
0,151 „ schwefels. Baryt.

$$151 : 276 = 116,6 : x.$$

$$x = 206,5.$$

$$\text{Aequivalent des capryls. Baryt} = 211,6.$$

Salz Aa 3 schmolz bei 100° und entwickelte einen angenehmen Buttergeruch.

0,276 Gr. gaben
0,177 „ schwefels. Baryt,

$$177 : 276 = 116,6 : x.$$

$$x = 181,4.$$

$$\text{Aequivalent des caprons. Baryt} = 183,6.$$

Aus diesen Zahlen glaube ich schliessen zu dürfen, dass die übrigen Salze von A nur Gemenge von capryl- und capronsaurem Baryt und vielleicht dem Salz der dazwischen liegenden Oenanthsäure seien, und, da die Quantität des Materials für eine exacte Trennung keine befriedigenden Resultate versprach, überging ich auch die Salze von Ab, welche auf gleiche Weise dargestellt die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen Aa zeigten und wendete mich sogleich zu den Salzen der Säuren, welche durch Destillation der vollständig mit Schwefelsäure gesättigten Natronlösung gewonnen waren und die Bezeichnung B erhalten hatten.

Die Säuren B waren im äussern Habitus wenig von den Säuren A verschieden, doch rochen sie weniger intensiv nach Buttersäure und entwickelten besonders gegen Ende der Destillation einen mehr kratzenden, zum Husten reizenden Geruch, ähnlich sublimirender Bernsteinsäure.

Die in vorerwähnter Weise mit Barytwasser behandelte Lösung setzte unmittelbar nach dem Filtriren perlmutterglänzende Blättchen ab; eben so glänzende und voluminöse Blättchen schieden sich bei weiterer Verdunstung aus.

0,421 Gr. des schwerer löslichen Salzes gaben

0,333 „ schwefels. Baryt.

$233 : 421 = 116,6 : x.$

$x = 210,7.$

0,375 Gr. des leichter löslichen Salzes gaben

0,217 „ schwefels. Baryt.

$217 : 375 = 116,6 : x.$

$x = 201,5.$

Die erstere Zahl stimmt gut mit caprylsaurem Baryt; die letztere nähert sich mehr dem Salze der Oenanthsäure $= 197,6$ ohne doch auch diesem nahe genug zu sein, um auf deren Gegenwart schliessen zu dürfen.

Dem bei der Darstellung dieser Salze entstandenen kohlensauren Baryt waren die Fettsäureverbindungen durch einmaliges Kochen nicht vollständig entzogen worden, bei wiederholtem Auskochen der gesammten Rückstände erhielt ich zwei neue Krystallisationen. Von dem Salz, welches sich sogleich aus der heissen Lösung ausschied, gaben

0,332 Gr.

0,188 „ schwefels. Baryt.

$178 : 332 = 116,6 : x.$

$x = 217,4.$

Pelargons. Baryt $= 225,6.$

0,372 Gr. der zweiten Krystallisation gaben

0,206 „ schwefels. Baryt.

$206 : 372 = 116,6 : x.$

$x = 209,6.$

Das letztere Salz ist also caprylsaurem Baryt; das erstere ein Gemenge desselben mit pelargon- oder caprinsaurem Baryt, und, überblicken wir noch einmal den gesammten sauren Bestand-

theil des Fuselöls, so finden wir in grösster Menge Caprylsäure und Capronsäure; ein Wenig einer höheren Fettsäure ist durch die letzteren Zahlen angedeutet; wenn sich, was nicht zu bezweifeln, auch Buttersäure gebildet hatte, so beruht ihre Abwesenheit auf ihrer Löslichkeit in Wasser.

II. Neutraler Bestandtheil.

Wie oben erwähnt, blieb bei Behandlung des Fuselöls mit kohlen-saurem Kali ein Theil ungelöst, es schwamm auf der Lösung als undurchsichtiges braunes Oel von aromatischem Geruch. Zuvörderst wurde es von den darin suspendirten schleimigen Flocken abfiltrirt und darauf der Destillation unterworfen.

Anfänglich ging etwas Wasser über; die ersten Oeltropfen erschienen bei 250°, unter schwachem Sieden stieg die Temperatur allmählich auf 270°, wobei der ungleich grössere Theil überging; sie erhob sich dann auf 280°, da der Rückstand kaum den sechsten Theil mehr betrug und sich schwärzte, wurde mit der Erhitzung aufgehört.

Der fettartige Rückstand nahm beim Erkalten butterartige Consistenz an, reagirte schwach sauer und löste sich in warmem Weingeist. Zu wenig für eine genauere Analyse ist er für unverseiftes Fett aus der zugesetzten Seife zu halten.

Das Destillat unterschied sich von dem früheren Oel durch eine etwas hellere Farbe, schwach saure Reaction und geringen Acroleingeruch, der von Zersetzung des Fettes im Rückstand herrühren mochte. Da die saure Reaction bei längerem Stehen sich vermehrte, wiederholte ich die Behandlung mit schwacher kohlen-saurer Kalilösung und die Destillation; bei letzterer hielt sich der Siedepunkt in engeren Grenzen und das Meiste destillirte bei 255—60°. Bei der Höhe des Siedepunktes konnte nach seinem Verhalten das Oel als fast unvermischt mit andern Verbindungen betrachtet werden — welche Verbindung aber ist das Oel selbst?

Wofern ich es mit einem Alkohol oder Aldehyd zu thun hatte, musste durch oxydirende Mittel die entsprechende Fettsäure gewonnen werden. Die Behandlung mit doppelt-chrom-saurem Kali und Schwefelsäure wie mit verdünnter Salpetersäure liessen nur eine unbedeutende Einwirkung bemerken; concentrirte Salpetersäure dagegen gab unter Entbindung rother Dämpfe

ein öliges Product von scharfem Baldriansäuregeruch. Der beobachtete Siedepunkt des Oels hätte auf einen Alkohol und eine entsprechende Säure von 22 Aeq. Kohlenstoff schliessen lassen; war es ein Aldehyd, worauf die mit salpetersaurem Silberoxyd beobachtete Reduction und die Bildung von Kupferoxydul bei der Destillation des kupferhaltigen Oels hindeuteten, so musste es nach dem Siedepunkt 28 C. enthalten und eine Säure von gleicher Höhe geben.

Grössere Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, dass ein Aether den neutralen Bestandtheil bilde; es spricht dafür der Umstand, dass bei längerem Stehen mit Wasser die saure Reaction sich verstärkte, es spricht dafür besonders das Verhalten gegen ätzende Alkalien.

Wässrige Natronlösung veränderte auch nach längerem Kochen kaum; Kochen mit weingeistiger Lösung hingegen machte die Oelschicht verschwinden, indem mit den Weingeistdämpfen die Dämpfe eines dem Halbchlorschwefel ähnlich riechenden Körpers entwichen. Nach Verjagung des Weingeistes schied ein Zusatz von Salzsäure ein gelblich gefärbtes Oel von schwachem aber angenehmen Geruch aus, das nach einiger Zeit gerann, ungefähr bei 27° aber wieder flüssig wurde. Es reagirte sauer und löste sich leicht in Ammoniak; mit Chlorbaryum versetzt zeigte diese Lösung einen voluminösen Niederschlag, den ich mit ausgekochtem Wasser in einem bedeckten Trichter auswusch, bei 100° trocknete und einer Aequivalentsbestimmung unterwarf.

0,376 Gr. gaben

0,145 „ schwefels. Baryt.

$$145 : 375 = 116,6 : x.$$

$$x = 304,6.$$

$$\text{BaO} + \text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{O}_3 = 309,6.$$

Um zufriedenstellendere Versuche anzustellen über die wahre Natur des Runkelrübenfuselöls und besonders des neutralen Theils fehlt mir das Material; ich übergebe nichtsdestoweniger die unvollendete Arbeit der Oeffentlichkeit in der Hoffnung, dass die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein Product gelenkt werde, welches nicht weniger interessant als das Kartoffelfuselöl zu sein scheint.