

	Theorie	Versuch	
Chromoxyd und Kupferoxyd	83,98	83,20	82,25
Kupferoxyd	63,58	63,8	63,5
Chromoxyd	20,40	20,37	20,25
Wasser	9,56	9,6	„
Sauerstoff	6,46	7,9	„

Ein basisches Salz, welches eine mehr dem Kermes gleiche Farbe besaß, gab doch beim Glühen 83,50 pC. Rückstand, so daß seine Zusammensetzung von der des vorhergehenden nicht abweicht.

Was die Bildungsweise dieses Salzes betrifft, so stimmt dieselbe mit der des analogen schwefelsauren Salzes überein.

Notiz über ein Oxydationsproduct des Brucins; von Dr. med. *M. Baumert*.

Es ist bekannt, daß Gerhardt vor einigen Jahren die interessante Beobachtung machte, daß man durch Behandlung von Brucin mit starker Salpetersäure in der Kälte einen sehr flüchtigen Körper erhält, der einen angenehmen Obstgeruch besitzt, sich entzünden läßt und mit grünlich gesäumter Flamme unter Bildung von salpetriger Säure verbrennt, weshalb ihn Gerhardt für Salpeteräther hielt. Das Brucin liefert hierbei zugleich einen rothen, nicht flüchtigen Körper; nach der Angabe Gerhardt's sind dieß die beiden einzigen bei dieser Reaction auftretenden Producte. Liebig erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin in der Wärme durch Condensation ein flüchtiges Liquidum, dessen Eigenschaften von denen des Salpeteräthers abweichen, insofern es in Wasser unter-sank und erst bei 70—75° siedete. Auch Laurent hat die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure untersucht und aus

15—20 Grm. Brucin, nach dem Ueberleiten des Dampfes über Kalk durch Condensation in einer Kältemischung, etwa 1 Grm. einer Flüssigkeit erhalten, welche er gleichfalls für Salpetheräther hielt. Zum Beweise der Identität des aus Brucin erhaltenen Products mit dem aus Alkohol darzustellenden salpetrigsauren Aethyloxyd führt er an, daß die Flüssigkeit leichter als Wasser sey, nach Reinetteäpfeln rieche, bei 10°, ohne daß sie dabei siede, überdestillirt werden könne und daß die Analyse derselben 29 pC. Kohlenstoff und 6,1 pC. Wasserstoff ergeben habe. (Das salpetrigs. Aethyloxyd enthält 32,0 pC. Kohlenstoff und 6,6 pC. Wasserstoff). Der Stickstoffgehalt dieser Flüssigkeit wurde nicht quantitativ bestimmt; Laurent giebt an, daß beim Verbrennen Gasblasen unabsorbirt durch die Kalilauge steigen, welche er für Stickstoff aus der Substanz hielt. Der rothe, oder orangenrothe Körper (Cacothelin), welcher bei dieser Reaction gleichzeitig aus Brucin entsteht, wurde von Laurent analysirt und für denselben die Formel: $C_{42} H_{22} N_4 O_{20}$ aufgestellt. (Zahlenresultate sind nicht angegeben.) Die Zersetzung des Brucins drückt Laurent hiernach durch die Gleichung: $C_{46} H_{26} N_2 O_8 + 3 (NO_5, HO) = C_{42} H_{22} N_4 O_{20} + C_4 H_5 O, NO_3 + 2 HO$ aus.

Rosengarten hat dieselbe Reaction untersucht; er giebt an, daß sich bei der Behandlung von Brucin mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in der Kälte eine starke Gasentwicklung zeige, wobei sich die Masse erwärme; das Gas ist nur wenig roth gefärbt; es brennt mit grüner Flamme und färbt Eisenslösung augenblicklich schwarz. Es gelang Rosengarten nicht, dasselbe zu condensiren; er analysirte es daher in der Weise, daß er es zuerst über Kalkhydrat, hierauf durch Chlorcalcium und endlich über glühendes Kupferoxyd leitete, wodurch er das relative Verhältniß von Kohlenstoff und Wasserstoff in dem flüchtigen Product bestimmen konnte. In zwei Versuchen fand er Kohlenstoff : Wasserstoff in Aequivalenten = 100 : 151 und

100 : 159, im Mittel = 100 : 155. Im salpetrigsauren Aethyloxyd dieses Verhältniß = 100 : 125.

Bei der Analyse des Cacothelins erhielt Rosengarten zwar für Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen, welche mit der Formel Laurent's ziemlich übereinstimmen, dagegen war der Stickstoffgehalt zu abweichend (über 1 pC.), um die Formel Laurent's für diesen Körper annehmen zu können. Rosengarten schloß aus seinen Versuchen, daß die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure nicht durch die von Laurent vorgeschlagene Gleichung dargestellt werden könne, insofern weder die flüchtigen Producte, noch der Rückstand, also die zwei Glieder der Gleichung, sich durch die ihnen beigelegten Formeln ausdrücken ließen. Ob das flüchtige Product ein Gemenge verschiedener Körper sey, unter welchen sich Salpeteräther befinde, konnte Rosengarten aus seinen Versuchen nicht bestimmen.

Hr. Professor Liebig versuchte die durch Gegenwart der Salpetersäure bei der Oxydation des Brucins eintretenden Uebelstände durch die Wahl eines anderen Oxydationsmittels zu umgehen und es gelang ihm, durch Behandlung des Brucins mit Braunstein eine Oxydation des Brucins unter Bildung eines ähnlichen flüchtigen Productes zu bewerkstelligen. Eine kurze Notiz in diesen Annalen (Bd. LXVI, S. 114) hat schon dieser Reaction erwähnt; die genauere Untersuchung derselben wurde mir übertragen, leider aber durch die unmittelbar nach der Pariser Februarrevolution eintretenden Zeitverhältnisse unterbrochen, so daß ich mich nur auf den Wunsch des Herrn Prof. Liebig entschließen konnte, meine so unvollständigen Resultate zu veröffentlichen, in der Hoffnung, damit Jemandem, der diese Frage wieder aufnehmen möchte, vielleicht einige Erleichterung zu gewähren.

Das gewöhnlich aus Alkohol krystallisirte Brucin wurde $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser gekocht, um den anhängenden Alkohol zu

verjagen, darauf in die mit Braunstein versehene Retorte gegossen, verdünnte Schwefelsäure zugefügt und destillirt. Das beste Verhältniß zwischen Schwefelsäure, Brucin und Wasser ist hierbei folgendes: 1 Thl. krystallisirtes Brucin, 10 Thle. Wasser und $4\frac{1}{2}$ Thle. Schwefelsäurehydrat. Im Anfang muß man sehr vorsichtig die Hitze steigern, weil die Masse sonst leicht übersteigt. Das in den Kühlapparat mündende Rohr muß ziemlich steil in die Höhe steigen, um möglichst wenig Wasser im Destillat zu erhalten. Kühlrohr und Vorlagen müssen stark abgekühlt werden. Man sieht sogleich, und besonders im Anfange der Destillation, die Oeltropfen übergehen und destillirt so lange, als noch das Destillat beim Erwärmen einen entzündlichen Dampf entwickelt. Auch kann man das Destillat mit salpetersaurem Silberoxyd und einem Tropfen Ammoniak auf den fraglichen Körper prüfen, indessen fällt die Aldehydreaction bei größerer Verdünnung (wie es mir vorgekommen ist) am schönsten aus. Das Destillat ist durch Ameisensäure sauer. Man rectificirt es über sehr wenig Kreide. Gewöhnlich ist das Rectificat jetzt schon so weit von Wasser befreit, daß es z. B. am Glasstabe brennt. Von Wasser es vollkommen zu befreien, ist mir nach den vorgenommenen Analysen nicht gelungen. Ich habe es über wasserfreiem Kupfervitriol, salpetersaurem Kalk, Aetzkalk u. s. w. zu entwässern gesucht, jedoch ohne sicheres Resultat. Starke Basen, wie Aetzkalk, scheinen es beim Kochen zu verändern; Chlorcalcium scheidet die fragliche Substanz aus ihrer wässrigen Lösung nicht ab. Am besten ist es, das über Kreide rectificirte Destillat mit kohlen. Kali zu sättigen und stark damit zu schütteln. Man erhält dann zwei deutliche Schichten; oben den wasserklaren fraglichen Körper und unten die gesättigte wässrige Potaschelösung. Man darf es nicht mit dem kohlen. Kali erwärmen; es färbt sich sonst gelb. Die obere Schicht wird mit der Pipette abgenommen und da sie noch kohlen. Kali aufgelöst enthält, mit Alaun (gebranntem) versetzt, bis

keine Gasentwicklung (auch nach mehreren Tagen und beim Schütteln) mehr erfolgt. Man rectificirt die neutrale Flüssigkeit jetzt über Chlorcalcium, welches jedoch nicht alkalisch reagiren darf. So dargestellt ist es eine wasserklare Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die ohne Rückstand mit blauer Flamme verbrennt. Von dieser Flüssigkeit habe ich vier Elementaranalysen gemacht mit wechselndem Resultate. Das Destillat war zweimal über Chlorcalcium rectificirt.

0,360	Grm. Substanz	gaben	0,448	CO ₂	und	0,398	HO
0,1905	"	"	0,2355	CO ₂	"	0,2135	HO.
			gefunden			gefunden	
			I.			II.	
	Kohlenstoff		33,94			33,75	
	Wasserstoff		12,28			12,45	
	Sauerstoff		53,78			53,80.	

Zwei andere Analysen, wo die Flüssigkeit einmal über Chlorcalcium rectificirt war, gaben :

0,4925	Grm. Substanz	gaben	0,547	HO	und	0,5635	CO ₂
0,2825	"	"	0,322	CO ₂	"	0,317	HO ₂ .
			gefunden			gefunden	
			I.			II.	
	Kohlenstoff		31,08			31,21	
	Wasserstoff		12,47			12,34	
	Sauerstoff		56,45			56,45.	

Diese Resultate führen bei der Berechnung zu keiner einfachen Formel; es erscheint wahrscheinlich, daß, sowie das zuletzt angeführte Product, auch das erste noch nicht frei von Wasser war. Berücksichtigt man die Eigenschaften des flüchtigen Körpers, so wird man zu der Ansicht geleitet, daß derselbe zu der Klasse der Alkohole gehört und die Analysen lassen sich dahin deuten, daß dieselben mit Holzgeist *) angestellt

*) Hr. Dr. Merck hat später in dem hiesigen Laboratorium, nach dem von Hrn. Dr. Baumert angegebenen Verfahren, denselben Körper dargestellt und bei der Analyse desselben folgende Zahlen erhalten :

342 Baumert, über ein Oxydationsproduct des Brucins.

wurden, der im ersten Falle etwa 9 pC. Wasser, im letzten 17 pC. Wasser enthalten habe. Für diese Gemische berechnet sich nämlich folgende Zusammensetzung :

	Holzgeist und 9 pC. Wasser	Holzgeist und 17 pC. Wasser
Kohlenstoff	34,2	31,1
Wasserstoff	12,4	12,3
Sauerstoff	53,4	56,6
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Folgende Versuche, welche ich mit dem flüchtigen Körper noch angestellt habe, scheinen gleichfalls die Ansicht zu unterstützen, daß derselbe zur Klasse der Alkohole gehört. Kocht man denselben mit Silberoxyd unter Zusatz von Barytwasser, so wird metallisches Silber abgeschieden und man erhält ein lösliches Barytsalz, welches durch Abdampfen erhalten, beim Uebergießen mit Schwefelsäure einen stechenden Geruch entwickelt, der einer flüchtigen Säure angehört. Ich versuchte auch durch Platinmohr den Körper zu oxydiren; allein obgleich im concentrirten Zustande selbst Erglügen des Platins erfolgte, konnte ich nie eine saure Reaction wahrnehmen, vielleicht weil die Einwirkung alsdann zu heftig war und sogleich Kohlensäure und Wasser erzeugt wurde.

Man kann denselben Körper aus Brucin auch durch Behandlung mit Quecksilberoxyd oder Bleihyperoxyd erhalten; ebenso mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. In Bezug auf letztere Darstellungsweise erschien mir folgendes Verhältniß am günstigsten : 1 Thl. Brucin, 2 Thle. englische Schwefelsäure und $2\frac{1}{2}$ Thle. Wasser. Doch muß ich bemerken, daß in diesem Falle das Destillat viel Kohlensäure und Ameisensäure enthielt.

	1mal über Chlorcalcium	2mal über Chlorcalcium rectificirt	C, H, O,
Kohlenstoff	34,5	37,8	37,5
Wasserstoff	12,2	12,4	12,5
Sauerstoff	53,3	49,8	50,0.
			d. R.