diesem Elemente verbundenen Sauerstoff in Freiheit setze. Bei meinen Ansichten über die Natur des Bromes muß ich natürlich die besagten Erscheinungen anders deuten: ich leite den entbundenen Sauerstoff theils vom Wasserstoffsuperoxyd, theils vom Bromiumsuperoxyd (Brom) her, und überlasse es dem Ermessen unbefangener Chemiker, zu entscheiden, auf welcher Seite das größere Gewicht der Analogie liege.

Da bekanntlich alle die durch das Brom, Jod und Chlor hervorgebrachten Wirkungen eben so genügend nach der Berthollet'schen als Davy'schen Hypothese sich erklären lassen, so sind es bis jetzt nur Gründe der Analogie, welche den Chemiker bestimmen können, die eine Ansicht für wahrscheinlicher als die andere zu halten. Was mich betrifft, so ist unnöthig, zu wiederholen, daß ich der ältern Theorie den Vorzug gebe, trotz des etwas bedenklichen Umstandes, daß die übrige chemische Welt seit nahe einem halben Jahrhundert das Gegentheil thut und denjenigen mitleidig belächelt, welcher an der Richtigkeit der englischen Lehre im Mindesten zu zweifeln wagt.

## Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. H. Limpricht.

## 20. Ueber das Oenanthaceton; von v. Uslar u. Seekamp.

Die bis jetzt beobachteten Siedepunkte der Acetone sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

		Siedepunkt
Acetaceton	$\mathrm{C_6H_6O_2}$	$56^{\circ}$
Propion	$C_{10}H_{10}O_2$	100
Batyron	$C_{14}H_{14}O_{2}$	144
Valeron	$C_{18}H_{18}O_{2}$	166
Capron	$\mathbf{C_{22}H_{22}O_2}$	165
Caprylon	$C_{30}H_{30}O_2$	178.

Die drei ersten Acetone zeigen eine constante Siedepunktsdifferenz 220 für C2H2 Zusammensetzungsdifferenz; die drei letzten zeigen keine Spur dieser Regelmäßigkeit, und es ist sehr wahrscheinlich, daß diese nur im unreinen Zustande untersucht worden sind. Berechnet man für sie den Siedepunkt nach der Annahme 22° Siedepunktsdifferenz für C2H2 Zusammensetzungsdifferenz, so sollte das Valeron bei 188° sieden; Ebersbach\*) beobachtete den Siedepunkt 1640 bis 166°. Wahrscheinlich war sein Valeron noch mit einer Substanz von niedrigerem Siedepunkt verunreinigt, welche nicht gerade Valeral zu sein braucht, denn neuere Untersuchungen haben gelehrt, daß bei der trockenen Destillation fettsaurer Salze außer dem Aldehyd und Aceton noch andere Producte auftreten. Auch die Analyse des Valerons deutet auf eine Verunreinigung (es sind 0,8 pC. C zu wenig gefunden), und Ebersbach besafs zu wenig der Substanz, um durch öfter wiederholte Destillationen ein reineres Präparat zu gewinnen.

Der Siedepunkt des Caprons müßte 232° sein; Brazier und Gofsleth\*\*) beobachteten 165°, obgleich ihr Präparat bei der Analyse mit der Zusammensetzung C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> genau übereinstimmende Zahlen lieferte. Aus dieser bedeutenden Abweichung des beobachteten Siedepunktes von dem be-

<sup>\*)</sup> Diese Annalen CVI, 268.

<sup>\*\*)</sup> Diese Annalen LXXV, 256.

rechneten, die den genannten Chemikern keineswegs entgangen ist, muß wieder geschlossen werden, daß die untersuchte Verbindung nicht der reine Aceton der Capronsäure gewesen ist.

Das Caprylon endlich sollte bei  $320^{\circ}$  sieden; Guckelberger\*) giebt den Siedepunkt  $178^{\circ}$  für ein Präparat, dessen Zusammensetzung mit der Formel  $C_{30}H_{30}O_2$  übereinstimmt. Der hier gefundene niedrige Siedepunkt ist um so auffallender, da das Caprylon eine krystallisirbare, erst bei  $40^{\circ}$  schmelzende Substanz ist und sich daher leicht reinigen läfst.

Der Aceton der Oenanthsäure ist noch nicht dargestellt. Eine Ermittelung seiner physikalischen Eigenschaften könnte zur Beurtheilung der Frage dienen, ob die beiden benachbarten Acetone, Capron und Caprylon, wirklich die von allen bekannten Regelmäßigkeiten abweichenden Siedepunkte besitzen, oder die gefundenen Siedepunkte vielmehr auf ein unreines Material deuten. Wir geben die Beschreibung der Darstellung dieses Acetons vom Rohproduct — Ricinusöl — an, da einige dabei gemachte Beobachtungen neu sind.

Das Ricinusöl, dem etwa ½,10 Sand beigemischt ist, wird in einer bis zur Hälfte gefüllten Retorte der Destillation unterworfen. Der Zusatz von Sand verhindert das lästige Aufschäumen und Uebersteigen, das immer bei der Destillation des Ricinusöls für sich eintritt, wenn alles Oenanthol übergegangen ist. Das Destillat, unreines Oenanthol, wird mit eingesenktem Thermometer destillirt und der unter 200° siedende Theil mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt; das nach 24 Stunden abgeschiedene Doppelsalz prefst man ab, zerlegt es durch Destillation mit einer Sodalösung und verwandelt endlich das in der Vorlage auf dem Wasser

<sup>\*)</sup> Diese Annalen LXIX, 201.

schwimmende Oenanthol durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Oenanthylsäure. Die Oenanthylsäure wird durch Erwärmen mit Kalkmilch in das Kalksalz übergeführt und das trockene Kalksalz in kleinen Portionen aus Retorten destillirt. Das Destillat besteht aus Oenanthaceton und mehreren öligen Producten, die man durch fractionirte Destillationen trennen muß; sobald das Thermometer auf etwa 245° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage, weil von jetzt an vorzüglich der Oenanthaceton übergeht, der in der Vorlage erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist, Abpressen der Krystalle zwischen Papier und mehrmalige Destillation vollständig gereinigt wird.

Der Oenanthaceton krystallisirt in vollkommen farblosen großen Blättern, die bei  $+30^{\circ}$  schmelzen, bei  $29^{\circ}$ ,5 wieder erstarren, besitzt bei  $+30^{\circ}$  das spec. Gew. 0,825 und destillirt unverändert bei  $264^{\circ}$  (abgelesener Siedep.  $254^{\circ}$ ; N= $282^{\circ}$ ; T - t =  $229^{\circ}$ ).

Bei der Verbrennung lieferten:

 $0,2115~\mathrm{Grm}.$   $0,613~\mathrm{Grm}.$  Kohlensäure und  $0,2505~\mathrm{Grm}.$  Wasser.

Berechn	et nach	der Formel	
	$C_{26}H_{26}O_{2}$		Gefunden
$\mathbf{C_{26}}$	156	78,8	79,0
$H_{26}$	26	13,1	13,1
$O_2$	16	8,1	
	198	100,0.	

Der gefundene Siedepunkt, 264°, weicht allerdings von dem berechneten, 276°, noch um etwa 12° ab, wenn nach der zu Anfang gemachten Annahme berechnet wird. Nichts desto weniger glauben wir den Schluß ziehen zu dürfen, daß das Capron und Caprylon wegen des bedeutend zu niedrigen Siedepunktes noch nicht in reinem Zustande erhalten worden sind.

Worin die Verunreinigungen bestehen, kann natürlich nicht mit Sicherheit angegeben werden. Aber auch bei der Destillation des önanthsauren Kalkes treten Producte auf, die bei weit niedrigerem Siedepunkte eine dem Oenanthaceton sehr ähnliche Zusammensetzung besitzen und nur durch sehr häufige Destillationen zu entfernen sind. Wir geben hier die procentische Zusammensetzung zweier Producte, welche beide ölförmig waren und nach mehreren Destillationen fast vollständig zwischen den angegebenen Graden destillirten:

- Siedep. 210° bis 225°. 0,229 Grm. lieferten 0,654 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.
- II. Siedep. 235° bis 240°. 0,263 Grm. lieferten 0,751 Grm. Kohlensäure und 0,300 Grm. Wasser.

Vielleicht bestehen diese Verbindungen im Wesentlichen aus :

$$C_{24}H_{24}O_2$$
 (C=78,2; H=13,0) u.  $C_{22}H_{22}O_2$  (C=77,6; H=12,9).

## 21. Ueber einige Producte der trockenen Destillation des buttersauren Kalkes;

von H. Limpricht.

In der vorhergehenden Untersuchung sind einige Beobachtungen mitgetheilt, welche andeuten, daß außer Aldehyd und Aceton noch andere flüssige und feste Producte bei der trockenen Destillation der fettsauren Salze auftreten. Chancel führte schon in seiner Abhandlung über Butyral und