

sind. Die Verbindung mit Schwefelsäure ist von diesen die schwerlöslichste. Durch überschüssige Säuren werden die schwerlöslichen Salze nicht bedeutend löslicher. Kocht man indessen die schwefelsaure Verbindung mit vielem Wasser, so wird sie gelöst; beim Erkalten scheidet sie sich indessen wieder aus. Essigsäure und Phosphorsäure bilden mit dieser Base im Wasser leichtlösliche Verbindungen; aus der Auflösung derselben wird die Base durch Zusatz der genannten drei mineralischen Säuren gefällt. Durch Alkohol werden die schwerlöslichen Salze der Base gelöst; doch ist auch die Löslichkeit in Alkohol nicht so groß, wie bei den Salzen der übrigen organischen Basen. Dafs die schwerlöslichen Verbindungen der Base, namentlich die mit Schwefelsäure, durch Kochen mit kohlensauren Alkalien zerlegt werden, ist schon oben angeführt worden.

III. Ueber die Oenanthsäure und den Oenanthsäure-Aether; von J. Liebig und Pelouze.

Es ist zur Genüge bekannt, dafs eine Mischung von Wasser mit Alkohol in dem Verhältnifs, wie in den Weinen, so gut wie keinen Geruch besitzt; man bemerkt im höchsten Fall einen sehr schwach geistigen Geruch, während man mit der allergrößten Leichtigkeit unterscheiden kann, ob in einer leeren Flasche, in welcher kaum noch ein Tropfen Flüssigkeit enthalten ist, Wein enthalten war oder nicht.

Dieser charakteristische Geruch, der allen Weinen im höheren oder geringeren Grade eigen ist, gehört einer eigenthümlichen Substanz an, welche die Form und alle Eigenschaften eines ätherischen Oels besitzt. Was man im gewöhnlichen Leben die *Blume*, das *Aroma*,

Bouquet der Weine nennt, wird bekanntlich durch den Geruch nicht erkannt; dieser aromatische Stoff darf mit der Substanz, welche den Gegenstand der folgenden Notiz ausmacht, nicht verwechselt werden, denn er ist, nach dem was man darüber weiß, nicht flüchtig, in allen Weinen verschieden und in den meisten Weinen fehlend.

Wenn große Quantitäten Wein destillirt werden, so erhält man zu Ende der Destillation geringe Mengen einer öligen Flüssigkeit; man erhält die nämliche Substanz bei der Destillation der Weinhefe, und zwar aus der sogenannten Unterhefe, die sich aus dem Wein, nach vorangegangener Gährung, auf dem unteren Theil der Lagerfässer absetzt.

Man zieht aus dieser Weinhefe, das heißt aus dem Weine, der mit Ferment gemengt ist, durch Destillation derselben zur Bereitung des sogenannten Hefenbranntweins, noch einen gewissen Vortheil; Weingeist und die oben erwähnte ölbartige Flüssigkeit sind die Producte dieser Destillation. Die Weinhefe wird, ihrer breiartigen Beschaffenheit halber, mit ihrem halben Volumen Wasser gemengt auf freiem Feuer destillirt; eine Operation, welche, um das Anbrennen zu verhüten, viele Vorsicht erfordert. Das Destillat, d. h. der erhaltene Branntwein, zeigt 15° Cartier; er wird zum zweiten Male destillirt, um ihn von 22° Stärke zu erhalten, und zu Ende dieser zweiten Destillation, wenn der Branntwein 15° zeigt, fängt das Oel an sich zu zeigen. Auf 10,000 Kilogramm des Destillats erhält man ein Kilogramm Oel, so daß man annehmen kann, daß es $\frac{1}{40000}$ des Weins ausmacht. Hr. Delechamps hatte die Güte, uns die eben angeführten Notizen über die Darstellung des ätherischen Oels der Weine zu geben, und eine hinreichende Quantität dieses seltenen Products zu einer vollständigen Untersuchung zu unserer Disposition zu stellen.

Der Geschmack des rohen Oels ist scharf, es ist meistens farblos, zuweilen grün gefärbt. Diese Farbe rührt

von Kupferoxyd her, sie verschwindet durch Säuren sogleich, und die Reactionen mit Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz etc. lassen nicht den mindesten Zweifel über die Anwesenheit des Kupfers in dem grünen Oele; bei der Rectification des grünen Oels erhält man es farblos, obwohl noch nicht völlig rein.

Wir sind genöthigt, um den Weg, welcher zur Reinerhaltung dieses Oeles eingeschlagen werden muß, verständlich zu machen, der Darlegung unserer analytischen Versuche vorzugreifen.

Das ätherische Oel der Weine enthält eine beträchtliche Quantität Sauerstoff; seine Constitution ist aber von der der bekannten sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sehr verschieden.

Dieses Weinöl ist eine Verbindung von einer besonderen neuen Säure, ähnlich den fetten Säuren, mit Aether, vollkommen gleich den bekannten zusammengesetzten Aetherarten; es ist das erste Beispiel eines Aethers, welcher, im Wasser unlöslich, ohne Mitwirkung des Chemikers, in dem Acte der Weingährung gebildet wird. Seine Eigenschaften, den ätherischen Oelen so ähnlich, müssen, wie wir glauben, über diese Klasse organischer Verbindungen, von dem besonderen Gesichtspunkte aus studirt, auf welchen sie uns stellen, einiges Licht verbreiten. Wir haben die Säure *Oenanthsäure* genannt, und ihre Verbindung mit Aether muß deshalb mit dem entsprechenden Namen *Oenanthäther* oder *Oenanthsäure-Aether* belegt werden.

Oenanthsäure-Aether.

Der rohe Aether ist gemengt mit wechselnden Verhältnissen von freier Säure; er ist flüchtiger als die Säure, und man kann ihn einigermaßen rein durch Rectification erhalten, wenn man sich begnügt, das erste Viertel des Destillats allein aufzufangen. Völlig rein erhält man ihn nur durch anhaltendes Schütteln und Erwärmen mit ei-

ner Auflösung von kohlensaurem Natron; die freie Säure löst sich in dem kohlensauren Natron auf, während der Aether davon nicht verändert wird. Diese Mischung ist milchähnlich trübe, und klärt sich auch bei langem Stehen nicht; wenn sie aber zum Kochen erhitzt wird, so scheidet sich der Aether leicht auf der Oberfläche schwimmend ab, und kann von der wässrigen Flüssigkeit abgenommen werden. Durch blofse Digestion mit groben Stücken von Chlorcalcium, welches in dem Aether unlöslich ist, kann man ihn von etwas anhängendem Wasser und Alkohol vollkommen befreien.

Der auf diese Weise gereinigte Aether ist dünnflüssig, von der Beschaffenheit wie Pfeffermünzöl, farblos, von starkem, in grofser Nähe betäubendem Weingeruch und scharfem unangenehmen Geschmack. Er ist in Aether, in Weingeist, selbst in sehr verdünntem, sehr löslich, wird vom Wasser nicht bemerklich aufgenommen; sein specifisches Gewicht ist 0,862. — Seine Flüchtigkeit ist sehr gering; wenn man ihn mit Wasser destillirt, so gehen mit etwa 1 Pfund Wasserdampf 6 Grm. Aether über. Er siedet zwischen 225° bis 230° C. bei 332 Linien Barometerstand.

Auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:

I.	0,360 Grm.	..	0,932 Kohlensäure	und	0,384 Wasser
II.	0,3137	- ..	0,8235	-	0,335 -
III.	0,258	- ..	0,672	-	0,280 -

Dies giebt für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	71,815	72,50	72,02
Wasserstoff	11,844	11,86	12,05
Sauerstoff	16,341	15,64	15,93

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

		In 100 Th.
18 At. Kohlenstoff	=1375,86	=72,39
36 - Wasserstoff	= 224,63	=11,82
3 - Sauerstoff	= 300,00	=15,79
1 At. Oenanth. Aether	1900,49	100,00

Zur Controle dieser Analyse haben wir das specifische Gewicht des Oenanthsäure-Aethers bestimmt:

Gewicht der mit Luft erfüllten Kugel bei 12° 10,221 Grm.

Gewicht der mit Dampf erfüllten Kugel 10,578 -

Temperatur des Dampfes 292° C.

Barometerstand 330 Linien.

Aus diesen Daten berechnet sich das Gewicht von 1000 C.C. Dampf bei 0° und 336 Lin. Bar. zu 13,651 Grm., und das specifische Gewicht des Dampfes zu 10,508.

18 Vol. Kohlenstoff wiegen 15,17022

36 - Wasserstoff - 2,47680

3 - Sauerstoff - 3,30678

Berechnetes spec. Gewicht $\frac{20,95380}{2} = 10,4769.$

Die Uebereinstimmung zwischen der Theorie und dem Versuch läßt über die Richtigkeit der Analyse keinen Zweifel zu.

Dieser Aether wird durch fixe Alkalien sogleich zerlegt, durch kohlensaure erleidet er keine bemerkbare Veränderung; eben so wenig wird er zersetzt, wenn man ihn mit flüssigem Ammoniak digerirt, oder in dem wasserfreien Gase dieses Alkalis erhitzt.

Beim Kochen mit einer Auflösung von ätzendem Kali verschwindet er nach einigen Augenblicken. Man erhält, wenn dieser Versuch in einem Destillirapparate angestellt wird, eine reichliche Quantität Alkohol, und die wässrige Flüssigkeit enthält eine in Wasser sehr lösliche Verbindung der Oenanthsäure mit dem Alkali. Setzt man der letzteren verdünnte Schwefelsäure zu, so wird

die Oenanthsäure sogleich und vollständig abgeschieden, und begiebt sich in Gestalt eines geruchlosen Oels auf die Oberfläche der Flüssigkeit.

Oenanthsäure.

Die aus ihrer Verbindung mit Alkalien mit Schwefelsäure abgeschiedene Oenanthsäure wird mit heißem Wasser aufs sorgfältigste gewaschen und von anhängendem Wasser entweder durch Berührung mit groben Stücken Chlorcalcium in der Kälte, oder durch Aussetzen im luftleeren Raume über Schwefelsäure, von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit.

In diesem Zustande hat man Oenanthsäure-*Hydrat*. Bei 13°,2 ist sie blendend weiß, butterartig weich; über dieser Temperatur schmilzt sie zu einem farblosen Oel. Sie ist geruchlos und geschmacklos, röthet Lackmus, löst sich in kohlensauren und ätzenden Alkalien mit Leichtigkeit auf, und bildet, wie alle fette Säuren, zwei Reihen von Salzen, saure ohne bemerkbare Reaction, und neutrale von alkalischer Reaction. Sie löst sich in Aether und Alkohol mit Leichtigkeit auf.

Wenn man eine Auflösung der Säure mit Kali versetzt, so daß weder eine saure noch alkalische Reaction bemerkbar ist, so gesteht die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln, die, getrocknet, ein seidenartiges Ansehen besitzen; diels ist das saure önanthsaure Kali.

Löst man Oenanthsäure kochend in kohlensaurem Natron auf, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, und digerirt den trocknen Rückstand mit Alkohol, so löst sich neutrales önanthsaures Natron, unter Rücklassung des überschüssigen kohlensauren Natrons, auf, und die Flüssigkeit gesteht nach dem Erkalten zu einer gallertartigen, halb durchscheinenden Masse.

Bringt man etwas Oenanthsäure in der Kälte mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zusammen, so
bil-

bilden sich sogleich weisse dicke Flocken eines unauflöslichen Salzes; dieselbe Zersetzung erfährt das essigsaure Kupferoxyd. Diese Salze sind saure Salze, in Wasser leicht schmelzbar und unlöslich, leichtlöslich in Weingeist, und aus einer gesättigten heissen Auflösung krystallisirend.

Auf diesem Wege ist es aber schwer, diese Salze wegen anhängender Säure völlig rein zu erhalten; wäscht man sie mit Alkohol, so geht schon eine Zersetzung in ein übersaures und in ein basisches Salz vor sich.

Wir haben uns Mühe gegeben, aus der Analyse einiger anderen Salze das Atomgewicht der Säure zu bestimmen; allein wir würden von diesen Versuchen kaum ein befriedigendes Resultat zu ziehen wagen, wenn uns der mindeste Zweifel über das wahre Atomgewicht derselben zu beseitigen bliebe. Diefs ist aber nicht der Fall, aus der Analyse des Aethers, aus dem specifischen Gewichte seines Dampfes, aus der Analyse der Säure, die wir als Hydrat und im wasserfreien Zustande erhalten haben, läßt sich mit Gewifsheit ihre Sättigungscapacität und ihr Atomverhältnifs festsetzen.

Wir hatten nicht Zeit genug, um die Untersuchung der Salze dieser Säure, welche, wie alle ähnliche Verbindungen fetter Säuren, Schwierigkeiten darbietet, einem anhaltenden Studium zu unterwerfen, diefs mufs einer späteren Arbeit vorbehalten werden; wir begnügen uns, die Resultate in der Reihenfolge anzugeben, wie wir sie erhalten haben.

Neutrales önanthsaures Natron wurde mit essigsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, essigsaurem Bleioxyd gefällt, die Niederschläge sorgfältig ausgewaschen, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, und die Basis auf die gewöhnliche Art bestimmt.

0,2860 Kupfersalz lieferten 0,0785 Oxyd

0,405 - 0,101

Die erste Analyse giebt als Atomgewicht die Zahl

1438, . . . , die andere 1420, Wir betrachten beide als diejenigen Zahlen, welche dem wahren Atomgewicht am nächsten kommen.

0,368 Bleisalz lieferten 0,143 Metall

0,380 - - 0,150 -

Aus der ersten Analyse ergibt sich für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2098, . . . , aus der andern 2044,

0,251 Silbersalz lieferten 0,089 Metall

0,296 - - 0,106 -

Aus der ersten Analyse erhält man die Zahl 2342, . . . , aus der andern 2301,

Wenn man erwägt, daß diese önanthsauren Salze aus dem nämlichen Natronsaltz mit neutralen Auflösungen der andern Metallsalze dargestellt wurden, so kann man nicht den geringsten Zweifel hegen, daß beide, das Silber- und Bleisaltz, in welchen das Verhältniß des Oxyds zur Säure sowohl unter sich, als auch mit dem Kupfersaltz differirte, Gemenge von neutralen mit sauren Salzen sind. Wenn das wahre Atomgewicht der Säure durch die Zahl 1438 ausgedrückt wird, so müssen die analysirten Blei- und Silbersalze auf 2 At. Base 3 At. Säure enthalten.

Um die leichte Zersetzbarkeit dieser Salze augenscheinlich zu machen, wollen wir noch das Verhalten des Kupfersalzes hier anführen, so wie man es erhält, wenn man eine heiße Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in Weingeist mit einer Auflösung von Oenanthsäure in derselben Flüssigkeit vermischt.

Der erhaltene Niederschlag backt in kochendem Wasser zusammen; nach dem Erkalten hat man eine harte, zerreibliche Masse. Wird sie mit kochendem Weingeist ausgezogen, so wird sie in zwei Verbindungen getrennt, von denen die eine kaum löslich in Weingeist ist und als Rückstand bleibt, während die andere

aus der heißen Auflösung nach dem Erkalten sich absetzt. Die letztere Verbindung lieferte von:

I. 0,330 Grm. Salz 0,062 Oxyd

die andere gab von:

II. 0,810 Grm. Salz 0,230 Oxyd.

Aus der ersten Analyse ergibt sich als Mischungs-
gewicht die Zahl 2140, . . . , übereinstimmend mit den
obigen Blei- und Silbersalzen; aus dem andern Salze II.
erhält man die Zahl 1250, . . . , welche mit keiner der
vorhergehenden stimmt.

Analyse des Oenanthsäure-Hydrats. Auf die ge-
wöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:

I. 0,420 Grm. Säure 1,057 Kohlensäure u. 0,439 Wasser

II. 0,4275 - - 1,080 dito, das Wass. ging verloren

III. 0,3535 - - 0,875 Kohlensäure u. 0,368 Wasser.

Diese Analysen geben für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	69,28	69,74	68,590
Wasserstoff	11,54		11,56
Sauerstoff	19,18		19,85.

Diese Zahlen entsprechen folgender theoretischen
Zusammensetzung:

In 100 Th.

14 At. Kohlenstoff = 1070,12 = 69,22

28 - Wasserstoff 174,71 11,39

3 - Sauerstoff 300,00 11,39

1 At. Oenanth.Hydrat 1544,83 100,00.

Wasserfreie Oenanthsäure. Das Hydrat der Oenanth-
säure zerlegt sich, der Destillation unterworfen, in Was-
ser und in wasserfreie Säure; im Anfange geht ein Ge-
menge von Hydrat und Wasser über, zuletzt erhält man
wasserfreie Säure. Sie fängt bei 260° zu sieden an; am
Ende steigt der Siedepunkt auf 293° bis 295°, bei wel-
cher Temperatur die Säure sich etwas färbt.

Die wasserfreie Säure besitzt, wie bemerkt, einen höheren Siedepunkt; eben so liegt der Punkt, bei welchem sie schmilzt, bei weitem höher als der Schmelzpunkt des Hydrats. Die geschmolzene wasserfreie Säure erstarrt bei 31° C.

Wir haben die wasserfreie Säure ebenfalls der Analyse unterworfen, und erhalten von:

I. 0,2595 Grm. Säure 0,6975 Kohlensäure u. 0,286 Wass.

II. 0,348 - - 0,948 - - 0,381 -

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	74,32	75,01
Wasserstoff	12,20	12,18
Sauerstoff	13,58	13,81

entsprechend der Formel:

	In 100 Th.
14 At. Kohlenstoff	=1070,12=74,71
26 - Wasserstoff	162,23 11,33
2 - Sauerstoff	200,00 13,96
1 At. wasserfreie Säure	1432,35 100,00.

Man sieht leicht, daß man die Zusammensetzung der wasserfreien Säure erhält, wenn man von der wasserhaltigen 1 At. Wasser, oder von der Formel, welche die Zusammensetzung des Oenanthsäure-Aethers ausdrückt, 1 At. Aether $C_{18}H_{36}O_3 - C_4H_{10}O$ abzieht. Durch diese genaue Uebereinstimmung scheint uns die Constitution der Säure festgestellt zu seyn. Nach der bekannten Zusammensetzung der wasserfreien Säure, und dem specifischen Gewichte des Aetherdampfes, enthält 1 Vol. Aether:

$\frac{1}{2}$ Vol. Oenanthsäure
 $\frac{1}{2}$ - Aether.

In Beziehung auf das Vorkommen der Säure im Wein müssen weitere Versuche entscheiden, ob sie in den Kernen der Weintrauben, oder in dem Saft von

letzteren in der Form eines Salzes mit alkalischer Basis enthalten ist. Es ist möglich und wahrscheinlich, daß sich der Oenanthsäure-Aether erst bei dem Lagern der Weine, und nicht gleich vom Anfange an, während der Gährung, bildet. Der ungleich stärkere Geruch der alten Weine, so wie ihre in gewissem Sinne ölige Beschaffenheit, kann übrigens auch durch die bei jedesmaligem Auffüllen sich mehrende Quantität von Oenanthsäure-Aether hervorgebracht seyn. Keinesfalls wird in irgend einem Weine die Oenanthsäure als Bestandtheil fehlen, und es ist zu untersuchen, ob der Aether nicht eine besondere Wirkung auf den Organismus ausübt, welcher die berauschende Eigenschaft des Weingeistes vermehrt. Der Gehalt der Weine an dem Oenanthsäure-Aether unterscheidet von nun an auch chemisch diese Flüssigkeit von andern gegohrenen Pflanzensäften, und man kann sich der Hoffnung hingeben, daß nach und nach auch die noch feineren Unterschiede der verschiedenen Weinsorten, die sich bis jetzt noch, unstreitig ihrer geringen Menge halber, der Untersuchung entzogen haben, von dem Chemiker werden darstellen lassen.

Es ist uns gelungen, aus der Oenanthsäure reinen Oenanthsäure-Aether wieder darzustellen. Wenn man 5 Theile ätherschwefelsaures Kali mit 1 Theil Oenanthsäure-Hydrat erwärmt, so schmilzt das Gemisch zusammen; bis auf 150° erhitzt, scheidet sich auf der Oberfläche eine ölähnliche Flüssigkeit ab, welche ein Gemenge von neugebildetem Aether mit überschüssiger Säure ist. Wird die ölähnliche Schicht abgenommen und mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron erwärmt, so löst sich die vorhandene Säure auf, und der übrigbleibende Aether ist ganz rein; mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd geschüttelt, sammelt er sich mit seinem leicht erkennbaren Geruch wieder auf der Oberfläche, ohne im Geringsten weißliche Flocken von önanthsaurem Bleioxyd zu bilden.
