

wirkung nachgelassen bis das Anderthalbfache vom Gewichte des verwendeten Fuselöls übergegangen war, neutralisirte das Destillat mit gebrannter Talkerde, trennte die entstandene amylsaure Magnesia vom aufschwimmenden Aether, der, rectificirt und entwässert, reiner Baldrianäther ist. Durch wiederholte Destillation dieses Aethers mit Schwefelsäure und zweifach-chromsaurem Kali lässt sich noch mehr Baldriansäure aus ihm gewinnen. — Die erhaltene amylsaure Magnesia ist von essigsaurer Magnesia begleitet. Durch mehrmalige Rectification der rohen Amylsäure bei öfters gewechselter Vorlage erhält man endlich eine Amylsäure von 0,930 spec. Gew. In der Retorte blieb eine Harzmasse zurück von nach dem Auskochen fast reinem amylsaurem Chromoxyd, 6½ Pfd. baier. Gewicht, Kartoffel-Fuselöl geben 58 Unzen reinste Amylsäure von 0,930 etc. (*Jahrbuch f. prakt. Pharm. XIV. 4. S. 251.*) *B.*

### Beitrag zur Kenntniss einiger Verbindungen des Kartoffel-Fuselöls.

Rieckher schickt seiner Arbeit eine kurze Betrachtung der durch Gährung entstehenden besondern Producte, welche man unter dem Namen Fuselöle begreift, voraus. Er rechnet hierher wohl mit vollem Rechte auch die Fermentole, welche nicht Bley, sondern Büchner in Mainz zuerst entdeckte, während der erstere ihr Entstehen bei der Gährung einer Reihe von Pflanzen sehr verschiedener Familien nachwies. (Allerdings ist die von Rieckher geäußerte Vermuthung, dass der Mangel an Material bisher die weitere Untersuchung verhindert habe, die richtige, indem die auch aus grossen Quantitäten von Pflanzentheilen erhaltene Ausbeute immer eine sehr geringe ist, wodurch die Versuche kostspielig werden.)

Rohes Kartoffel-Fuselöl kocht bei 92 bis 94°. Das durch Chlorcalcium entwässerte Oel gab folgende Resultate:

Kochpunct	140°, äussere Temp.	22°, sp. Gew.	0,8085
"	145 bis 150, dieselbe	" " "	0,8124 Flüssigkeit hellgelb,
"	150 bis 160, " " "	" " "	0,8147 " hellbräunlich.

Da das Fuselöl Chlorcalcium auflöst und dadurch der Kochpunct erhöht wird, so wurde das reine Oel durch fractionirte Destillation dargestellt. Der Kochpunct wurde bei 134, das spec Gew. zu 0,8185 bei 45° gefunden, während Cahours und Trautwein den Kochpunct bei 132°

das spec. Gew. zu 0,8184 fanden. Rieckher versicherte sich der Reinheit seines Materials.

Er fand die Zusammensetzung in 3 Versuchen:

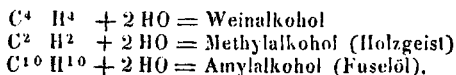
	Berechnet	Gefunden		Atomgewicht 1108,290.
		I.	II.	III.
$C^{10} = 758,540$	68,53	68,34	68,15	68,80
$H^{12} = 149,750$	13,51	13,84	13,85	13,84.
$O^2 = 200,000$	17,96			
	1108,290	100,00.		

Das reine Oel stellt eine wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von unangenehmem, specifischem, Kopf- und Geruchsnerven afficirendem Geruch, in concentrirtem Zustande weniger unangenehm, als in verdünntem, von brennendem, eigenthümlichem Geschmack, schwer löslich in Wasser, demselben einen unangenehmen Geruch mittheilend, weder sauer, noch alkalisch reagirend, das Licht ziemlich stark brechend, giftig wirkend. Festes Fuselöl, wie Trautwein es in einem Wasser aus alkoholhaltigem Fuselöl bei  $-40^{\circ}$  wahrnahm, konnte Rieckher auch bei  $-47^{\circ}$  nicht erhalten.

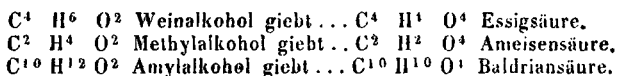
An der Luft verändert sich das Fuselöl sehr langsam; mit Wasser und Hefe in Berührung kommt es nicht in Gährung. Platinschwarz verwandelt es unter Luftzutritt in Baldriansäure. — Oxydationsmittel, als Schwefelsäure, in Verbindung mit saurem chromsaurem Kali, oder Mangansuperoxyd, reine Chromsäure, Salpetersäure, geben eine dem Aldehyd correspondirende Verbindung, so wie Baldriansäure; bei Anwendung von Salpetersäure tritt salpetrigsaures Amyloxyd auf. Salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul in Salpetersäure gelöst, geben keine der Knallsäure ähnliche Verbindung. — Jod in Fuselöl gelöst, bildet Jodwasserstoff. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt intensivrothe Färbung.

Cahours gab dem Kartoffel-Fuselöl den Namen Amyloxydhydrat und stellte es in die Reihe der Alkoholen, wonach es entweder als das Bihydrat eines Kohlenwasserstoffs ( $C^{10}H^{10} + 2HO$ ) oder als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffoxyds ( $C^{10}H^{11}O + HO$ ) anzusehen ist. Ersteres ist Cahours' Ansicht, letztere Liebig's im Einklange mit dem Aethyloxyd und der Theorie der Radicale.

Die Eigenschaften der Alkohole kurz zusammengefasst, so bestehen sie aus einem Kohlenwasserstoff (aus gleichen Aequivalenten von C und H)  $+ 2$  At. Wasser und sind indifferente Körper.



Wird den Alkoholen 1 Atom Wasser entzogen, so entsteht eine Basis, welche fähig ist, mit einbasischen Säuren neutrale, mit mehrbasischen neutrale und saure Verbindungen einzugehen. Bei Zersetzungen dieser Verbindungen durch Alkalien scheidet sich nicht die organische Basis rein, sondern in Verbindung mit 1 Atom Wasser ab. Durch Platinmohr und Oxydationsmittel, Säuren sowohl als Alkalien, sind sie fähig, Säuren hervorzubringen, die 2 Aeq. Wasserstoff weniger und 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthalten.



Mit den Haloiden, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan, so wie mit Schwefel gehen sie Verbindungen ein, die angesehen werden können als Verbindungen des Kohlenwasserstoffs mit der Wasserstoffverbindung eines der genannten Körper, oder als eine Verbindung des Monohydrats des Kohlenwasserstoffs, dessen Sauerstoff durch eines der genannten Elemente ersetzt wird.

Die Regeneration der Alkohole aus ihren Verbindungen anlangend, stellte Rieckher das Amyloxydhydrat aus benzoësaurem, oxalsaurem und essigsauerm Amyloxyd durch Zerlegung mittelst reinen Kalis dar und erhielt ein Product, welches in der Verbrennung

65,58 Proc. C — 65,22 Proc. C und  
13,86 Proc. H — 13,98 Proc. H gab.

Sonach blieb der Wasserstoff gleich, während der Kohlenstoff um 3 Proc. variierte. Die erhaltenen Zahlen entsprechen einem Verhältnisse von 5 At. Amyloxydhydrat auf 2 At. Wasser. Das Atomgewicht ist 5766,430; ihre Formel  $5(C^{10} H^{12} O^2) + 2 HO$ ; sie verlangt 65,77 Proc. C und 13,41 Proc. H.

#### *Amyloxyd, Amylenäther.*

Balard, wie Trautwein gelang die Darstellung nicht, was wenigstens in grösseren Mengen Rieckher auch nicht gelingen wollte; es trat bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fuselöl wenige Grade über 100° schweflige Säure auf. Er fing das Destillat in fractionirten Portionen auf, behandelte es zur Entfernung der schwefligen Säure mit saurem chromsaurem Kali, er fand den Kochpunkt des Destillats bei 175° stationär und fand durch

Elementaranalyse 70,57 Proc. C bis 72,11 Proc. C  
 13,53 Proc. H 13,82 Proc. H.

Er folgerte aus den ersten Versuchen ein Verhältniss von 2 At. Amyläther auf 5 At. Amyloxydhydrat, aus weitem von 1 At. Amyläther auf 3 At. Amyloxydhydrat, aus noch andern von 2 At. Amyläther auf 3 At. Amyloxydhydrat. — Während so einerseits durch die Resultate der Verbrennungen sich herausstellte, dass der Kochpunct des reinen Amyläthers höher als 155° liegen müsse, entdeckte Rieckher anderseits, dass das Product in 2 Verbindungen sich trennen lasse, von welcher eine unlöslich in Schwefelsäure, die andere löslich in Schwefelsäure und fällbar durch Wasser war. Die nicht lösliche wurde mittelst einer Pipette entfernt, die lösliche durch Wasser gefällt, entsäuert und getrocknet, dann destillirt und fractionirt aufgefangen. Der Kochpunct varirte von 128° bis 183°, das spec. Gew. von 0,7818 bis 0,7799. Die grösste Reinheit besass das Product bei 175° und 183° und spec. Gew. von 0,7792.

Die Elementaranalyse erwies, dass die analysirte Substanz reiner Amyläther war. Die Analyse ergab:

	In 100 Theilen
C <sup>10</sup> = 758,54	76,17
H <sup>11</sup> = 137,26	13,78
O = 100,00	10,05
	<hr/> 100,00.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kartoffel-Fuselöl entsteht also eine dem Aethyloxyd correspondirende Verbindung der Amylreihe; der reine Amyläther ist in Schwefelsäure mit rother Färbung löslich, durch Wasser wieder daraus fällbar, von ganz eigenthümlichem Geruch, einem spec. Gew. von 0,779, Kochpunct zwischen 175° und 183°. Das Product, welches Balard als Amyloxyd oder Amyläther dargestellt, durch Erhitzen von Amylchlorür in einer zugeschmolzenen Röhre mit einer alkoholischen Lösung von Kali ist kein Amyläther. Interessant ist das Ergebniss der Untersuchung von Gaultier de Claubry, welcher bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Fuselöl des Runkelrübensaftes, neben der bereits angegebenen, bei 96° kochender Verbindung, eine bei 170° kochende, farblos und geschmacklos, angenehm riechende, in Schwefelsäure mit rother Farbe lösliche Verbindung beschreibt und sie für Amyläther hält; ferner beschreibt er eine, bei 160° kochende Flüssigkeit, unangenehm riechend, in Schwefelsäure unlösliche Verbindung, die er für Amylen, C<sup>10</sup> H<sup>10</sup> hält.

*Salpetrigsaures Amyloxyd.*

Diese Verbindung stellte Balard dar durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amylalkohol, indess bilden sich nach ihm Amylaldehyd und Blausäure zu gleicher Zeit; Kochpunct 96°. Rieckher stellt es dar nach Liebig's Methode der Bereitung des reinen salpetrigsauren Aethyloxyds. So heftig die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Alkohol ist, so wenig greift sie energisch das Fuselöl an. Durch Rectification und fractionirte Destillation fand Rieckher das spec. Gew. 0,8773; Kochpunct 91°. Die Zusammensetzung der salpetrigsauren Verbindung ist  $C^{10}H^{11}O + NO^3 = C^{10}H^{11}NO^4$ .

*Salpetersaures Amyloxyd.*

4 Vol. Fuselöl, 2 Vol. reine Salpetersäure, 20 bis 30 Gr. Harnstoff, der sich auch ganz gut durch salpetersaures Ammoniak ersetzen liess, wurden einer behutsamen Destillation unterworfen. Der Kochpunct der reinen Verbindung = 137° bei 22°, spec. Gew. 0,902. Die Formel:  $C^{10}H^{11}O + NO^3 = C^{10}H^{11}NO^6$ . — Unter allen Amylverbindungen ist, mit Ausnahme der essigsauren, der Geruch der salpetersauren der angenehmste. Durch Alkalien, in Weingeist gelöst, zerlegt sie sich sehr leicht.

*Benzoësaures Amyloxyd.*

Die Darstellung der Amyloxyd-Verbindungen ist eine sehr einfache; eine Mischung von 4 Theil Fuselöl und 2 Theilen Schwefelsäure wird nach dem Erkalten des Gemisches mit dem Kali oder Natronsalz der entsprechenden Säure zusammengebracht und destillirt. In Betracht, dass ein Ueberschuss an Säure sich leichter entfernen lässt als unzerlegt übergehendes Fuselöl, nimmt man von letzterm etwas weniger.

Das reine benzoësaure Amyloxyd, dessen Kochpunct zwischen 252° und 254° liegt, bei 20° äusserer Temperatur, stellt eine schwach gelblich gefärbte, nicht unangenehm, aber ganz specifisch riechende Flüssigkeit dar. Formel:  $C^{10}H^{11}O + C^{14}H^5O^3 = C^{24}H^{16}O^4$ . Durch weingeistige Kalilösung wird das benzoësaure Amyloxyd leicht zerlegt und durch Uebersättigen mit Salzsäure die Benzoësäure abgeschieden.

*Cyanursaures Amyloxyd.*

Dargestellt durch Einleiten gasförmiger Cyanursäure in Fuselöl, die ganze Flüssigkeit gesteht zu einem dicken Brei von Krystallen, welche durch Umstrystallisiren in

Alkohol gereinigt werden. Die Formel ist:  $2(\text{C}_7^3 \text{O}^3) + 3(\text{C}^{10} \text{H}^{11}) + 3\text{Aq} = \text{C}^{12} \text{H}^{36} \text{O}^{12}$ . Das cyansaure Amyloxyd krystallisirt leicht, lässt sich zwischen 2 Uhrgläsern sublimiren und zerfällt in stärkerer Hitze in seine Bestandtheile.

#### *Amylchlorür.*

Cahours stellte dasselbe dar durch Destillation von gleichen Theilen Fuselöl und Phosphorchlorid, Rieckher dagegen durch Sättigen von Amyloxydhydrat mit trockenem salzsaurem Gase, welches aus Schwefelsäurehydrat und Kochsalz, ersteres in bedeutendem Ueberschuss entwickelt wird. Das Oel nimmt eine sehr grosse Quantität davon auf, und färbt sich grünlich, später dunkelgrün damit. Die Flüssigkeit erhitzt sich nach und nach und Amylchlorür geht, wiewohl langsam, über. Erhitzt man das Oel, das mit salzsaurem Gas gesättigt ist, langsam bis zum Kochen, so entweicht sehr viel Salzsäure und Amylchlorür geht mit schöner amaranthrother Farbe über; diese Farbe verdankt es einem nicht unbedeutenden Gehalt an Salzsäure, denn beim Zusatz von Wasser und doppelt-kohlensaurem Natron verschwindet die rothe Farbe und nach vollständiger Entfernung der Säure erscheint das Amylchlorür mit weingelber Farbe. Ueber Chlorcalcium getrocknet und destillirt, erhält man die Verbindung wasserhell. Hat man nicht lange genug durch das Oel salzsaures Gas streichen lassen oder erhitzt man es zu rasch, während das Gas durch das Oel streicht, so erhält man neben dem Chlorür auch unzersetztes Oel, das sich selbst bei fractionirter Rectification, nur unvollständig abscheiden lässt. Diese Verunreinigung wird auffallend, wenn der Kochpunct nicht constant bleibt, sondern bis 120° bis 130° steigt. Was über 130° übergeht, ist ein Product, das mit reinem Kali zersetzt nur Spuren von Chlorür enthält. (*Jahrb. f. prakt. Pharm.* 14. 1. S. 1—18.) B.

#### *Präexistenz eines ätherischen Oels im Stärkmehl.*

Payen hat durch wiederholte Versuche nachgewiesen, dass das Stärkmehl wenigstens 0,0004 Gewichtstheil ätherisches Oel enthält. In einen 6 Litre fassenden Ballon wurde ein Gemisch von 3 Litre kochendem Wasser und 0,005 Schwefelsäure gebracht, und nun allmähig 500 Grm. Stärkmehl eingetragen. In einem besondern Apparate wurde die Condensation bewerkstelligt. Der erste und zweite Weingeist enthielt etwa  $\frac{1}{2}$  Litre Wasser, in dem