

# Ueber die Oele, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene Vegetabilien entstehen;

von Dr. J. Stenhouse.

(Gelesen vor der Royal Society of London am 18. April 1850.)

Es sind nun beinahe dreissig Jahre, seit Döbereiner bei der Bereitung von Ameisensäure durch Destillation einer Mischung von Stärke mit Braunstein und Schwefelsäure die Bemerkung machte, dafs die übergehende Flüssigkeit eine kleine Quantität eines Oeles enthielt, wovon dieselbe getrübt war. Diesem Oele gab Döbereiner den etwas seltsamen Namen „künstliches Ameisenöl“, obgleich die äufserst geringe Menge, die er sich davon verschaffen konnte, ihn verhinderte, irgend eine seiner Eigenschaften zu untersuchen.

Meine Aufmerksamkeit wurde zuerst im Jahre 1840 auf diesen Gegenstand gelenkt, wobei ich fand, dafs der Braunstein zur Erzeugung dieses Oeles ganz unnöthig ist und dafs es aus den meisten vegetabilischen Substanzen durch blofse Behandlung mit Schwefelsäure leicht erhalten werden kann. Ich stellte auf diese Weise beträchtliche Quantitäten des Oeles dar aus Weizen- und Hafermehl, aus Sägespännen, Kleie, Spreu etc. und war sofort im Stande, es einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Die Analyse des Oeles führte zu der Formel:  $C_5 H_2 O_2$  oder dem dreifachen davon:  $C_{15} H_6 O_6$ , — und zu der merkwürdigen Thatsache, dafs ein aromatisches Oel Sauerstoff und Wasserstoff genau in dem Verhältnifs wie Wasser enthielt; ein Umstand, wodurch es sich wesentlich von allen andern bekannten Oelen unterscheidet, die sämmtlich einen Ueberschufs von Wasserstoff enthalten.

Dr. Fownes befaßte sich mit demselben Gegenstande im Jahre 1845 und machte die interessante Entdeckung, dafs wenn man das Oel mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse schüt-

telt und einige Stunden damit stehen läßt, dasselbe zu einer dicken krystallinischen Masse erstarrt und sich in  $C_{15} H_6 O_3 N$  umwandelt, unter Aufnahme von 1 Aequivalent Stickstoff und Abscheidung von drei Aequivalenten Sauerstoff, welche sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks vereinigten. Dieser Verbindung gab Dr. Fownes den Namen Furfuramid und dem Oele selbst den von Furfurol. Dr. Fownes machte ebenfalls die noch wichtigere Entdeckung, dafs wenn man Furfuramid für kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht, es sich ohne Aenderung seiner procentischen Zusammensetzung, sondern blos durch eine Umsetzung seiner componirenden Elemente, in eine neue krystallinische Base — Furfurin mit der Formel :  $C_{30} H_{12} O_6 N_2$  umwandelt. — Furfurol wurde ebenfalls untersucht durch M. Cahours, welcher aufer der Bestätigung von Dr. Fownes Entdeckungen noch die Bemerkung machte, dafs beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Furfuramid, dieser Körper die Hälfte seines Sauerstoffs abgibt und durch Schwefel ersetzt. Die neue Verbindung, die er Thiofurfurol nennt, schlägt sich als ein krystallinisches Pulver nieder und hat die Formel :  $C_{10} H_4 S_2 O_2$ . — M. Cahours fand überdies, dafs das Thiofurfurol sich durch trockene Destillation vollkommen zersetzt, wobei ein schöner krystallinischer Körper sublimirt, der keinen Schwefel enthält. Seine Formel ist :  $C_{18} H_8 O_4$  oder ein Multiplum von diesen Zahlen. — Da Furfurol in Hinsicht seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften eine von andern Oelen etwas isolirte Stellung einnimmt, so schien es mir nicht unwahrscheinlich, dafs vielleicht eine ausgedehntere Untersuchung dasselbe nicht als einzig dastehend in der Natur, sondern vielmehr als ein Glied von einer Reihe ähnlicher Oele nachweisen würde. Diese Betrachtung veranlafste mich, vor etwa sechs Monaten die Sache von Neuem aufzunehmen und die folgende Abhandlung wird zeigen, dafs ich mich in meinen Erwartungen nicht gänzlich

getäuscht hatte. Ehe ich jedoch mit meinem Gegenstande beginne, werde ich noch einige weitere Beobachtungen anführen, die ich seitdem über Furfurol und seine Verbindungen gemacht habe. — Man stellt das Furfurol am vortheilhaftesten dar, indem man Kleie mit etwas mehr als der Hälfte ihres Gewichtes Schwefelsäure destillirt, nachdem man dieselbe vorher mit zwei Theilen Wasser verdünnt hatte. Ich finde übrigens, dafs man mittelst Salzsäure ebenfalls Furfurol erhalten kann, obgleich in der Ausführung die Schwefelsäure insofern vortheilhafter ist, als sie nicht mit dem Oele überdestillirt. — Die Einrichtung, um Furfurol im gröfseren Maafsstabe darzustellen, hat sich in folgender Weise am vortheilhaftesten ausgewiesen. — Ungefähr 32 Pfd. Weizenkleie und 20 Pfd. Schwefelsäure mit der doppelten Menge Wassers verdünnt, werden in eine geräumige dreihalsige Woulf'sche Flasche gebracht. Solche Flaschen sind gewöhnlich bei der Darstellung von Salzsäure und Salpetersäure im Grofsen angewendet, es sind salzglasirte thönerne Gefäfsse und halten gegen 20 bis 30 Gallonen Flüssigkeit. Eine mit einem Dampfkessel in Verbindung stehende Bleiröhre wird durch einen durchlöcherten Kork bis beinahe auf den Boden der thönernen Flasche geführt und eine zweite Bleiröhre, die aber blofs durch den Tubulus und nicht tiefer eingesenkt ist, verbindet den Woulf'schen Apparat mit dem Schlangenrohr einer Kühlwanne. Man läfst nun Dampf durch die Mischung streichen, welche bald kochend heifs wird und dann ein Destillat liefert, das aus einer verdünnten Lösung des Oels besteht. Die Operation ist gewöhnlich in etwa 16 bis 18 Stunden beendet. Das stark saure Destillat wird mit gepulverter Kreide neutralisirt und dann rectificirt, bis etwa die Hälfte davon überdestillirt ist. Es ist übrigens gut, die Flüssigkeit schwach sauer zu lassen, da ein Ueberschufs von Alkali eine Zersetzung des Oeles zur Folge hat. Durch wiederholte Rectificationen erhält man immer stärkere Lösungen von Oel und durch Sättigen mit

Kochsalz und erneuerte Destillation wird das Oel abgeschieden. Die 32 Pfd. Kleie lieferten gegen 12 bis 13 Unzen Oel. — Dieses rohe Furfurol enthält stets eine beträchtliche Quantität von Aceton, ein Umstand, welcher der Beobachtung der früheren Chemiker entgangen zu seyn scheint.

Außer den früher für die Bereitung des Furfurols aufgeführten Substanzen erhielt ich dasselbe ebenfalls aus ausgepresstem Leinsamen, aus den holzigen Schalen der Cocosnüsse und von Mahagonyholz. Die beiden erst angegebenen Substanzen sind wegen ihrer Wohlfeilheit und der großen Ausbeute für diesen Zweck sehr geeignet. Das Furfurol von Mahagonyholz ist sehr frei von Harz und ist daher viel leichter zu reinigen, als die von Kleie oder Oelkuchen erhaltenen Oele. — Rohes Furfurol von irgend einer der angegebenen Quellen enthält übrigens immer eine Quantität von einem anderen aromatischen Oele, welches einen viel höheren Kochpunkt hat und keine krystallinische Amidverbindung bildet. Dieses letztere Oel ist außerordentlich oxydirbar und beim Destilliren verwandelt sich immer eine bedeutende Menge davon in ein braunes Harz, welches beim Vermischen mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure sogleich eine prächtig purpurrothe Färbung zeigt. — In einer früheren Abhandlung erwähnte ich dieser Reaction als characteristisch für Furfurol; diese Angabe, welche auch von Dr. Fownes wiederholt wurde, beruht aber auf einem Irrthum, indem Furfurol nie diese rothe Färbung mit Säuren giebt, wenn es von jenem fremden Oele, welches ich, da es immer zugleich mit Furfurol sich zu bilden scheint, Metafurfurol nennen will, vollkommen befreit ist.

Durch wiederholte Rectification kann Furfurol ziemlich leicht von diesem Oele befreit werden; der Rückstand in der Retorte, der sich immer schnell oxydirte, bestand größtentheils aus Metafurfurol, welches weniger flüchtig ist. Zwei oder drei Rectificationen sind übrigens hinreichend, um Furfurol rein zu erhalten.

Die Abwesenheit von Metafurfurol kann man leicht ausmitteln, indem man eine wässerige Lösung des Oeles mit überschüssigem kaustischem Kalk für einige Minuten kocht. Die Lösung ist schnell oxydirt und nimmt eine dunkelgelbe Farbe an; — setzt man nun einen Ueberschuß von Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, so bemerkt man bei reinem Furfurol keine Färbung; die kleinste Beimischung von Metafurfurol hingegen bringt sogleich die charakteristische tiefrothe Farbe hervor. Mischt man reines Furfurol mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure, so verwandelt es sich sogleich in ein dunkel schwarzbraunes Harz, ohne daß dabei die geringste rothe Färbung sichtbar wäre. Metafurfurol ist überdies viel weniger löslich in Wasser und in wässrigem Ammoniak. Es bildet mit dem letzteren keine krystallinische Amidverbindung, sondern verwandelt sich schnell in eine braune harzige Masse. Behandelt man Metafurfurol mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in eine stickstoffhaltige krystallinische Säure, welche entweder Oxypicrinsäure oder wenigstens derselben nahe verwandt ist. Sie bildet durch Behandlung mit Salzsäure oder mit einer Lösung von Bleichkalk Chloropicrin. — Furfurol im Gegentheil wird durch die Einwirkung von Salpetersäure vollständig in Oxalsäure umgewandelt. Rohes Furfurol aus Kleie dargestellt enthält ziemlich viel Metafurfurol beigemischt, während die aus Mahagony- und anderen Hölzern erhaltenen Oele vergleichungsweise arm sind. — Furfurol färbt die Haut stark gelb; berührt man dann den damit gefärbten Theil mit einigen Tropfen Anilin, so verändert sich die Farbe langsam in's Rosenrothe. Dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Behandeln von Papier, weißer Seide, Leinwand oder Baumwollenzeug in der eben angegebenen Weise. Die rothe Färbung kommt immer erst nach einigen Minuten zum Vorschein, erhält sich dann einige Tage und geht später in's Braungelbe über. Ich betrachte diese Färbung als eine wechselseitige Oxydation; es gelang mir wenigstens nicht, eine dem Furfuramid

ähnliche Verbindung mittelst Anilin oder einiger andern der flüchtigen Alkaloïde zu erhalten.

### *Furfurin-Platinchlorid.*

Dr. Fownes, der zuerst diese Verbindung darstellte, bemerkt, daß eine Lösung des salzsauren Furfurins mit einem Ueberschuß von Platinchlorid versetzt, einen, beinahe unlöslichen, hellgelben Niederschlag liefere. Diese Angabe ist richtig genug, wenn man das Doppelsalz durch Vermischen der kalten Lösungen bereitet; — wenn man jedoch das Platinchlorid in eine heiße Lösung des salzsauren Furfurins in schwachem Weingeist gießt, so erhält man dasselbe Salz beim Erkalten der Flüssigkeit in langen hellgelben Nadeln, ähnlich dem pikrinsauren Kali.

I. 0,4265 Grm. des Salzes auf die eben angegebene Weise dargestellt und im Vacuo getrocknet, gaben 0,089 Pt = 20,86 pC. Pt.

II. 0,326 Grm. gaben 0,0670 Pt = 20,55 pC. Pt. Die berechnete Quantität für die Formel:  $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + H Cl + Pt Cl_2$  ist 20,82 pC. Pt. — Dr. Fownes fand 20,45 pC. Pt. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß beide Salze trotz der Verschiedenheit der Bereitung und ihrer Form identisch sind.

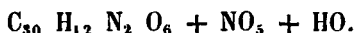
### *Salpetersaures Furfurin.*

Dr. Fownes analysirte salpetersaures Furfurin aus wässriger Lösung krystallisirt. Man erhält es so in langen zugespitzten unregelmäßigen Krystallen. — Aus der alkoholischen Lösung jedoch schießt es in sehr regelmäßig ausgebildeten rhombischen Prismen an von bedeutender Größe und ausnehmendem Glanze. War übrigens der angewendete Weingeist sehr stark, so werden die anfangs vollkommen durchsichtigen Krystalle schnell opak, während die aus schwachem Weingeist erhaltenen ihren Glanz und Durchsichtigkeit erhalten.

0,2905 Grm. des Salzes aus Weingeist krystallisirt und im Vacuo getrocknet gaben 0,580 CO<sub>2</sub> und 0,109 HO.

	berechnet		gefunden
C	54,35	C	54,45
H	3,93	H	4,16

Die Formel dieses Salzes ist :



Es geht hieraus hervor, dafs sowohl das aus Wasser, als das aus schwachem Weingeist krystallisirte Salz nach dem Trocknen im Vacuo die gleiche Zusammensetzung besitzt.

### *Fucusol.*

Es wurde bereits von mehreren Forschern zur Genüge nachgewiesen, dafs das Furfurol sich weder durch die Einwirkung der Säuren auf die stärkmehlartigen, noch auf die zuckerartigen Bestandtheile der Vegetabilien erzeugt. Ebensowenig tragen Holz-faser oder Kleber und andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Pflanzen zu seiner Bildung bei. Die Quelle von Furfurol mufs daher einem anderen, aber ebenfalls sehr allgemein verbreiteten Bestandtheile zugeschrieben werden. Dr. Fownes stellte die Vermuthung auf, dafs die Substanz, der das Furfurol seine Entstehung verdankt, die „matière incrustante“ von Payen, d. h. jene Materie sey, mit der die Innenseite der Pflanzenzellen überzogen ist. Diefs ist eine Hypothese, die mir höchst wahrscheinlich scheint, ob man gleich zugeben mufs, dafs die matière incrustante nicht ein einzelner Körper ist, sondern nach den Angaben von Payen selbst, aus vier verwandten Substanzen besteht, von welchen jedoch nach dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse keine mit irgend einer Sicherheit absolut rein dargestellt werden kann.

Da es mir nun sehr wahrscheinlich schien, dafs die matière incrustante in den verschiedenen Klassen der Pflanzen, oder wenigstens in den Hauptabtheilungen wohl analog, aber

nicht identisch seyn würde, wenn man sie einer näheren Untersuchung unterwerfen könnte, so hoffte ich, daß auch die daraus entstehenden Oele nicht immer identisch mit Furfurol, wohl aber sehr analog in ihrer Natur und ihren Eigenschaften sich ausweisen würden. — Meine erste Wahl fiel daher auf die Algen, und da diese Pflanzenklasse sich so sehr von andern kräuterartigen Pflanzen unterscheidet, so hielt ich sie für sehr geeignet zur Prüfung der vorher aufgestellten Hypothese. Eine Quantität der gemeinsten Seealgen, bestehend hauptsächlich aus *Fucus nodosus*, *F. vesiculosus*, *F. serratus* etc. wurde zerschnitten und zugleich mit verdünnter Schwefelsäure in den im Anfange dieser Abhandlung beschriebenen Apparat gebracht. Wie zuvor liefs man hierauf 16 bis 18 Stunden anhaltend Wasserdämpfe durch die Mischung streichen, oder überhaupt so lange, als das Destillat noch beträchtliche Mengen von Oel enthielt. Die saure Flüssigkeit wurde mit Kreide neutralisirt und das Oel auf dieselbe Weise wie das Furfurol abgeschieden. Das rohe Oel von diesen *Fucus*arten, welches ich *Fucusol* nennen will, enthielt immer eine bedeutende Quantität von Aceton, welches man durch Waschen mit Wasser, Destilliren des Oels bei niedriger Temperatur und Trennen des ersten Destillats entfernte. Es verdient daher hier erwähnt zu werden, daß ich das Aceton als beständiges Nebenproduct bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Vegetabilien, und zwar in nicht unbedeutender Menge vorfand. — Das rohe *Fucusol* enthält ebenfalls eine Beimengung von Metafurfurol oder jedenfalls eines ganz ähnlichen Oels, von dem es durch wiederholte Rectification mit Wasser auf dieselbe Weise wie Furfurol zu reinigen ist. Ich erhielt aus diesen Algen blofs etwa den vierten Theil der Oelmenge, die man aus Kleie erhält. — Das durch Stehen mit Chlorcalcium getrocknete und dann rectificirte *Fucusol* besitzt die folgenden Eigenschaften: Es ist im frisch destillirten Zustande farblos, wird aber in wenigen Tagen, hauptsächlich wenn es dem Licht



ausgesetzt ist, gelb und dann braun. Ist es nicht völlig frei von Metafurfurol, so geht die Färbung noch viel schneller vor sich und es erscheint dann schon nach einigen Tagen völlig schwarz. Reines Fucusol läßt sich übrigens in hermetisch verschlossenen Gefäßen für lange Zeit ohne Veränderung aufbewahren. Sein specifisches Gewicht ist bei  $13,5^{\circ}\text{C.} = 1,150$ . Ich fand das spec. Gew. von Furfurol bei derselben Temperatur  $= 1,1636$ . Dr. Fownes giebt das spec. Gew. des letzteren als  $1,1648$  bei  $15,5^{\circ}\text{C.}$  an. Beim Erhitzen in einer Glasretorte, die einige dünne Kupferstücke enthält, kocht es gleichförmig und constant zwischen  $171$  und  $172^{\circ}\text{C.}$  — Bei fortgesetztem Kochen färbt sich das Oel braun und bei jeder Destillation verwandelt sich ein Theil davon in ein dunkel schwarzbraunes Harz, welches in der Retorte zurückbleibt. Ich fand den Kochpunct von Furfurol aus Kleie  $= 166^{\circ}\text{C.}$ , während die Hrn. Fownes und Cahours denselben zu  $162,5^{\circ}\text{C.}$  angeben. Keiner dieser Chemiker hat des Acetons erwähnt, welches sich stets in rohem Furfurol vorfindet. Ob ich nun gleich nicht behaupten will, daß das von jenen Herren untersuchte Oel Aceton enthielt, so wird solches doch nicht ganz unwahrscheinlich, wenn man den von ihnen beobachteten niederen Kochpunct in Betracht zieht. — Fucusol ist in Geschmack und Geruch dem Furfurol ungemein ähnlich, obgleich der Geruch von Fucusol etwas schwächer und mehr angenehm ist. — Fucusol erfordert 14 Gewichtstheile Wasser zur Lösung bei  $13^{\circ}\text{C.}$ , während Furfurol bei derselben Temperatur 11 Theile erfordert. Fucusol löst sich in 12 Gewichtstheilen concentrirter Ammoniakflüssigkeit bei  $13\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ , während Furfurol bei gleicher Temperatur nur 9 Theile von derselben Flüssigkeit erfordert. Die Verschiedenheit dieser beiden Oele in Beziehung auf ihre Löslichkeit ist daher beträchtlich. — Fucusol zeigt ferner viel weniger Stabilität und zerlegt sich leichter als Furfurol. — Mit Salzsäure gemischt färbt sich Fucusol grün und wird durch Stehen schwarzgrün. Salpetersäure erzeugt eine

hellgelbe Färbung, Schwefelsäure eine grünlichbraune. Eine Lösung von kaustischem Kali färbt das Oel anfangs gelb, später ändert sich die Farbe in Dunkelroth. Kalkwasser hat eine ähnliche Wirkung. Enthält jedoch das Fucusol eine Beimischung von Metafurfurol, so erhält man mit den angegebenen Säuren eine schön purpurrothe Färbung. Fucusol färbt die Haut ebenfalls intensiv gelb, und wenn diese gelben Stellen mit Anilin befeuchtet werden, so zeigt sich dieselbe rosenrothe Färbung, welche das Furfurol unter ähnlichen Umständen liefert. Die Analyse des reinen getrockneten Fucusols gab die folgenden Resultate :

- I. 0,2605 Grm. des Oeles gaben 0,594 CO<sub>2</sub> und 0,104 HO.  
 II. 0,254 Grm. gaben 0,583 CO<sub>2</sub> und 0,105 HO.  
 III. 0,228 „ „ 0,521 CO<sub>2</sub> „ 0,092 HO.

	berechnet		gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
15 C	1125	62,50	62,19	62,59	62,32
6 H	75	4,17	4,43	4,59	4,48
6 O	600	33,33	33,38	32,82	33,20
	1800	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus den Resultaten dieser Analysen ergibt sich daher, daß die Formel von Fucusol : C<sub>15</sub> H<sub>6</sub> O<sub>6</sub> ist und daß folglich Furfurol und Fucusol isomerische Verbindungen sind.

#### *Fucusamid.*

Wenn man Fucusol mit 8 bis 9 Theilen starker Ammoniakflüssigkeit innig mischt, so erhält man nach einigen Stunden eine krystallinische, hellgelbe Masse. Da Fucusol weniger löslich ist in Ammoniak als Furfurol, so ist eine größere Quantität von Ammoniak erforderlich und beide Flüssigkeiten müssen durch öfteres Schütteln innig gemischt werden, im andern Falle geht die Einwirkung hauptsächlich an der Berührungsfläche vor sich und ein Theil des Oels bleibt unverändert. Die gebildete Amidverbindung, die ich Fucusamid nennen will, kann man in

langen fächerartig gruppirten Nadeln erhalten, wenn man sie aus heissem Weingeist krystallisirt, worin sie sehr löslich ist. Fucusamid gleicht dem Ansehen nach vollkommen dem Furfuramid, der erstere Körper ist jedoch viel weniger stabil.

I. 0,413 Grm. des Amids, im Vacuo getrocknet, gaben 1,02 CO<sub>2</sub> und 0,174 HO.

II. 0,332 Grm. gaben 0,809 CO<sub>2</sub> und 0,138 HO.

III. 0,357 „ „ 0,884 CO<sub>2</sub> „ 0,152 HO.

0,402 „ nach der Will'schen Methode verbrannt, gaben 0,655 Platinsalmiak = 10,23 pC. N.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
15 C	1125	67,17	67,35	66,46	67,53
6 H	75	4,47	4,67	4,61	4,72
3 O	300	17,91	17,75	18,70	17,52
1 N	175	10,45	10,23	10,23	10,23
	1675	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Formel von Fucusamid ist daher : C<sub>15</sub> H<sub>6</sub> O<sub>3</sub> N, und identisch mit der von Furfuramid.

### *Thiofucusol.*

M. Cahours bemerkte, dafs, wenn man eine weingeistige Lösung von Furfuramid mit einem Strome von Schwefelwasserstoff behandelt, sich ein weiflicher körniger Niederschlag zu Boden setzt, bestehend aus einer Verbindung, worin die Hälfte des Sauerstoffs im Furfuramid durch Schwefel ersetzt ist. Ich erhielt eine correspondirende Verbindung, indem ich einen Strom von Schwefelwasserstoff durch eine kalte weingeistige Lösung von Fucusamid streichen liess. Dieselbe kommt in Aussehen und Eigenschaften dem Thiofurfurol ganz gleich.

0,477 Grm. Thiofucusol, im Vacuo getrocknet, gaben 0,929 CO<sub>2</sub> und 0,170 HO.

0,6045 Grm. gaben 1,26 BaO, SO<sub>3</sub> = 28,65 pC. Schwefel.

	berechnet		gefunden
10 C	750	53,58	53,12
4 H	50	3,58	3,95
2 S	400	28,58	28,65
2 O	200	14,26	14,28
	1400	100,00	100,00;

### *Pyrofucosol.*

Wenn Thiofurfurol der trockenen Destillation unterworfen wird, so zersetzt es sich unter Bildung einer merkwürdigen Substanz, die den Namen Pyrofurfurol erhalten hat, sie krystallisirt in langen Nadeln und enthält keinen Schwefel. Hr. Cahours' Formel für dieselbe ist :  $C_{18} H_8 O_4$ . Thiofucosol liefert bei der Destillation einen analogen Körper, den ich Pyrofucosol heisse. Er krystallisirt ebenfalls in Nadeln und hat wohl dieselbe Zusammensetzung wie Pyrofurfurol, ob ich gleich diess nicht durch die Analyse bestätigen konnte, da mir nur eine sehr geringe Quantität davon zu Gebote stand.

### *Fucusin.*

Wenn man reines Fucusamid (dasselbe mufs farblos oder wenigstens nur schwach gelb gefärbt seyn) 20 Minuten oder eine halbe Stunde lang mit mäfsig starker Soda- oder Kalilauge kocht, so schmilzt das Amid ohne Entwicklung von Ammoniak zu einem schwach braun gefärbten Oele, welches beim Erkalten fest wird. Dasselbe besteht aus einer Salzbase, die ich Fucusin nennen will, gemengt mit einer Quantität eines bräunlichen Harzes. Dieses rohe Fucusin, wenn man es von der Lauge getrennt hat, bleibt selbst bei niedrigen Temperaturen immer ziemlich weich und zeigt nicht die geringste Spur von Krystallisation. Bei der Temperatur von  $10^{\circ} C$ . ist es auferordentlich zähe und kann in Fäden ausgezogen werden, die denen der halbtrocknen Melasse ähnlich sind. Versucht man das Fucusin durch Kochen

mit Wasser und Filtration von dem Harze zu trennen, so findet man beim Erkalten der Lösung ein gelbliches unkrystallinisches Harz am Boden und an den Seiten des Gefäßes abgesetzt. Diese Methode, womit Furfurin so leicht gereinigt und krystallisirt erhalten werden kann, läßt sich daher für Fucusin durchaus nicht anwenden. Alle Versuche, die ich anstellte, das rohe Fucusin aus Alkohol oder Aether zu krystallisiren, schlugen ebenfalls immer fehl. War das zur Darstellung angewendete Fucusamid von Unreinigkeiten etwas braun gefärbt, so war es nahezu unmöglich, reines Fucusin auf irgend eine Weise daraus zu erhalten. In dieser Beziehung unterscheidet sich daher Fucusin wesentlich von Furfurin, welches letztere selbst im unreinsten Zustande beim Erkalten zu einer harten krystallinischen Masse erstarrt und aus dieser kann durch Behandeln mit kochendem Wasser und Krystallisiren mit Zusatz von thierischer Kohle die Base schon nach der zweiten oder dritten Krystallisation in langen, weichen, völlig farblosen Nadeln erhalten werden. Fucusin hingegen, so lange es noch mit harziger Materie gemischt ist, kann nicht krystallisirt erhalten werden und krystallisirt selbst, wenn es vollkommen rein ist, nie so leicht, als die andere analoge Base. — Die Methode, nach welcher es mir gelang, Fucusin zu reinigen, besteht in der Darstellung einiger seiner Salze, welche selbst aus unreinen Lösungen leicht krystallisiren. Das Salz, welches sich für diesen Zweck am besten eignet, ist die salpetersaure Verbindung und seine Darstellung ist wie folgt: Das rohe Fucusin wurde mit einem sehr geringen Ueberschusse von Salpetersäure digerirt, bei einer Temperatur, welche kaum höher als nöthig war, es zu schmelzen. Die Masse wurde beständig umgerührt, um alle Theile vollkommen mit der Säure in Berührung zu bringen. Man ließ nun das Gemenge einige Minuten lang erkalten, bis die harzige Masse fest wurde und goß dann die überstehende Flüssigkeit in eine andere Schale ab, in der sich bald hierauf eine Quantität von harten glänzenden Krystallen

absetzte. Durch wiederholte Digestion der sauren Flüssigkeit, aus der sich das Salz abgesetzt hatte, mit dem rohen Fucusin können neue Quantitäten von Krystallen leicht erhalten werden. Diese werden durch öftere Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt und können zuletzt aus alkoholischen Lösungen in grossen rhombischen Prismen erhalten werden. Durch Auflösen der farblosen Krystalle des reinen Nitrats in Wasser und Sättigen mit einem geringen Ueberschufs von Ammoniak scheidet sich Fucusin langsam aus in kleinen platten, sternförmig vereinigten Krystallen. Löst man reines Fucusin in kochendem Wasser, so wird die Lösung beim Erkalten trübe und nach einigen Stunden scheidet es sich wieder in derselben soeben beschriebenen Form aus. Die Art, in welcher Fucusin krystallisirt, unterscheidet sich auffallend von der des Furfurins, welches letztere sogleich nach dem Erkalten der Lösung in langen weichen Nadeln anschiefst, welche in kurzer Zeit die Flüssigkeit füllen. Das Furfurin läßt sich aus reinem Furfuramid mit wenig Verlust und nur sehr geringen Beimengungen von Harz erhalten, während ich selbst aus dem reinsten Fucusamid kaum mehr als zwei Drittheile des Fucusins extrahiren konnte; der Rückstand hatte sich in ein dunkelgefärbtes zähes Harz umgewandelt. — Die kalte wässrige Lösung von Fucusin ist deutlich alkalisch, und dieß ist noch mehr der Fall mit der weingeistigen Lösung. Fucusin und Furfurin haben beinahe gleiche Löslichkeit in kochendem Wasser. Von kaltem Wasser bei 8° C. erfordert Fucusin 2400 Gewichtstheile, während Furfurin bei derselben Temperatur 4800 oder genau die doppelte Quantität erfordert. Dieß ist ein Grund, warum aus heissen wässrigen Lösungen des Fucusins sich im Vergleich zu Furfurin nur geringe Quantitäten von Krystallen absetzen. Fucusin ist übrigens bedeutend weniger löslich in wässrigem Weingeist, als Furfurin bei gewöhnlicher Temperatur.

I. 0,393 Grm. Fucusin im Vacuo getrocknet gaben 0,97 CO<sub>2</sub> und 0,162 HO.

II. 0,457 Grm. Fucusin gaben, nach Will's Methode verbrannt, 0,75 Platinsalmiak = 10,30 pC. N.

	berechnet		gefunden
30 C	2250,0	67,17	67,30
12 H	149,7	4,47	4,58
2 N	350,4	10,45	10,30
6 O	600,0	17,91	17,82
	3350	100,00	100,00.

Aus den Resultaten dieser Analyse geht hervor, daß Fucusin und Furfurin ebenfalls isomerische Verbindungen sind.

### *Salpetersaures Fucusin.*

Dieses ist eines der Fucusinsalze, welches am besten krystallisirt. Ich habe bereits seine Darstellungs- und Reinigungsweise beschrieben und werde sie daher nicht wiederholen. Aus der heißen wässerigen Lösung schießt es in langen prismatischen, sternförmig vereinigten Krystallen an. Aus Weingeist krystallisirt, bildet es jedoch große rhombische Prismen von großer Regelmäßigkeit und ausgezeichnetem Glanze. Bei Anwendung von starkem Weingeist werden die Krystalle beim Stehen ebenfalls opak, während die aus schwachem Alkohol erhaltenen ihre Durchsichtigkeit erhalten. Unter der Luftpumpe getrocknet, der Analyse unterworfen zeigte dieses Salz dieselbe Zusammensetzung wie das correspondirende salpetersaure Furfurin, nämlich : C<sub>30</sub> H<sub>12</sub> N<sub>2</sub> O<sub>6</sub>, NO<sub>3</sub> + HO.

0,488 Grm. des Salzes gaben 0,972 CO<sub>2</sub> und 0,1875 HO.

	berechnete Zahlen	gefundene Zahlen
C	54,30	54,32
H	3,99	4,26.

Erhitzt man das salpetersaure Fucusin im Wasserbade auf 100° C., so färbt es sich schnell und zersetzt sich. Durch die

Gefälligkeit des Herrn Professor W. H. Miller zu Cambridge, die er mir auch hier wie bei früheren Gelegenheiten bewies, wird es mir möglich, genaue Messungen mit den Zeichnungen der Krystalle von salpetersaurem Fucusin und Furfurin hier beizufügen :

*Salpetersaures Fucusin.*

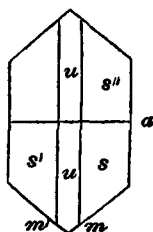
Prismatisch.

Die Symbole der einfachen Formen sind :

a 100, u 011, m 110, s 111.

Die Neigung der Winkel zu den Flächen ist wie folgt :

u u'	64°	0'
m a	47	51
m m'	84	18
s a	68	6
s u	21	54
s s'	43	48
s s''	60	42
s' s''	71	0



Spaltungsfläche a sehr vollkommen; u, s weniger vollkommen.

*Salpetersaures Furfurin.*

Prismatisch.

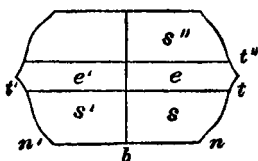
Die Symbole der einfachen Formen sind :

a 100, b 010, e 101, t 310, n 320, s 111  
a schneidet die Ecke t t''.

Die Neigungswinkel der Flächen sind :



c a	70°	40'
e e'	38	40
n b	47	50
t b	65	40
a b'	90	0
n n	84	20
t t'	48	40
s a	72	8
s s	35	44
s b	67	39
s s''	44	42
s' s''	58	44



Spaltungsfläche *b* sehr vollkommen;  
*a*, *t* weniger vollkommen.

#### *Salzsaures Fucsin.*

Salzsaures Fucsin ist ein außerordentlich lösliches Salz, das aus sehr concentrirten Lösungen in kurzen biegsamen Nadeln anschießt.

#### *Fucsin-Platinchlorid.*

Setzt man Platinchlorid zu einer kalten wässerigen Lösung von salzsaurem Fucsin, so fällt sogleich ein gelber krystallinischer Niederschlag zu Boden. Wenn man jedoch die Lösungen heiß mischt, und besonders wenn man etwas Weingeist beimischt, so setzt sich das Doppelsalz langsam in breiten vierseitigen Prismen ab. Diese Prismen haben zwei breitere und zwei schmalere Seiten und sind von den Krystallen des Fucsin-Platinsalzes gänzlich verschieden, welche letzteren, wie ich bereits bemerkt habe, in langen dünnen Nadeln, ähnlich denen des pikrinsauren Kali's, erscheinen, wenn man sie aus Weingeist krystallisirt.

0,3733 Grm. des Salzes, im Vacuo getrocknet, gaben 0,518 CO<sub>2</sub> und 0,109 HO.

0,6595 Grm. desgl. gaben 0,650 Platinsalmiak = 0,4085 N.

0,640 Grm. desgl. gaben 0,580 Ag Cl = 0,1434 Cl.

I. 0,416 Grm. des Salzes gaben 0,086 Pt = 20,67 pC.

H. 0,5025 " " " " 0,1035 Pt = 20,58 pC.

III. 0,409 " " " " 0,840 Pt = 20,53 pC.

	berechnet		gefunden
30 C	2250,0	37,97	37,84
13 H	162,5	2,74	3,21
6 O	600,0	10,12	9,70
2 N	350,0	5,90	6,18
3 Cl	1329,0	22,45	22,40
Pt	1233,5	20,82	20,67
	5925,0	100,00	100,00.

Die Formel des Platindoppelsalzes ist daher :



*Saures oxalsaures Fucusin.*

Dieses Salz kann ziemlich leicht dargestellt werden aus rohem Fucusin durch Digeriren desselben mit einem Ueberschusse von Oxalsäure. Die heisse filtrirte Lösung setzt nach dem Erkalten kleine nadelförmige Krystalle ab. Diese sind anfangs gewöhnlich gefärbt, durch wiederholte Krystallisationen und mit Hülfe von thierischer Kohle lassen sie sich aber leicht in farblosen seidenartigen Nadeln erhalten. Sie sind nicht sehr löslich in kaltem Wasser; in kochendem Wasser und in Weingeist lösen sie sich aber leicht. Die Lösungen reagiren deutlich sauer.

0,3155 Grm. des Salzes, im Vacuo getrocknet, gaben 0,664 CO<sub>2</sub> und 0,120 HO.

0,336 Grm. desgl. gaben 0,419 Platinsalmiak.

	berechnet	gefunden
34 C	57,01	57,08
14 H	4,06	4,22
2 N	7,74	7,82
14 O	31,19	30,88
	100,00	100,00.

Die Formel dieses Salzes ist daher:  $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + 2 C_2 O_3 + 2 HO$ . Es ist doppelt oxalsaures Fucusin. Das neutrale Salz ist viel löslicher als das saure, beide gleichen übrigens einander sehr im äufsern Ansehen.

Der vollkommene Isomerismus, welcher zwischen Fucusol und Furfurol stattfindet und welcher sich auch auf die Zersetzungsproducte ausdehnt, ist gewifs sehr auffallend, und mancher Chemiker mag daher geneigt seyn, diese Substanzen als identische Körper anzusehen. Ich war in der That lange Zeit ebenfalls dieser Meinung und erst nach genau angestellten vergleichenden Versuchen mit beiden Oelen und hauptsächlich ihren respectiven Basen, gelangte ich zu dem Schlusse, dafs sie blofs sehr analoge, aber nicht identische Verbindungen sind.

#### *Oel aus Moos.*

Eine Quantität gewöhnlichen Moores (*Sphagnum*) wurde in dem früher beschriebenen Apparate auf dieselbe Weise mit Schwefelsäure destillirt. Es lieferte eine beträchtliche Ausbeute an Oel, welches, soweit ich darüber urtheilen kann, mit Fucusol identisch ist. Es bildete mit Ammoniak eine Amidverbindung, welche letztere durch Kochen mit Kalilauge eine ebenso schwierig krystallisirbare Base lieferte und deren Platinsalz dieselben flachen prismatischen Krystalle zeigte, wie die des Fucusinplatinsalzes.

#### *Oel aus Flechten.*

Eine gewisse Menge von *Cetraria islandica*, zusammen mit einigen Species von *Usnea*, *Ramalina* etc. wurden ebenfalls auf obige Weise mit Schwefelsäure destillirt. Das erhaltene Oel schien ebenfalls mit Fucusol identisch zu seyn, dem Charakter des Amids, der Base, sowie des Platinsalzes nach zu urtheilen.

*Oel aus Farnkraut.*

Das sehr häufige Farnkraut *Pteris aquilina* lieferte durch Destillation mit Schwefelsäure ein Oel, wovon man ein Amid und aus diesem eine krystallinische Base erhielt. Letztere krystallisirte ohne Schwierigkeiten in langen biegsamen Nadeln, ganz ähnlich denen des Furfurins. Ich war anfangs geneigt, dieses Oel als identisch mit Furfurol zu betrachten, da jedoch das Platindoppelsalz der Base nicht in derselben Form krystallisirt wie das correspondirende Furfurinsalz, sondern in flachen prismatischen Krystallen, so halte ich es für sehr wahrscheinlich, daß dasselbe verschieden ist sowohl von Fucusol als von Furfurol.

Die Resultate der vorhergehenden Untersuchung, ob ich gleich zugebe, daß sie sehr unvollkommen sind, scheinen mir interessante botanische Beziehungen anzudeuten. Es scheint wenigstens soviel daraus hervorzugehen, daß die matière incrustante oder ein ähnlicher Stoff derselbe in allen phanerogamischen Pflanzen ist, indem es durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Salzsäure ein identisches Product, d. h. Furfurol, liefert. — Die matière incrustante in den Fucusarten hingegen scheint, — wenn auch ganz analog, doch nicht identisch zu seyn mit dem correspondirenden Stoffe in phanerogamischen Pflanzen, insofern sie Fucusol anstatt Furfurol liefert. Dasselbe ist wohl der Fall mit der matière incrustante der Moose und Flechten, die beide in ihrer Structur den Algen viel näher kommen, als den phanerogamischen Gewächsen. Es läßt sich daher annehmen, daß Moose und Flechten Fucusol, oder jedenfalls ein ganz ähnliches Oel, jedoch kein Furfurol, liefern; Farren im Gegentheil, die durch ihre mehr holzartige Structur etc. von Moosen, Algen und Flechten ziemlich entfernt stehen und den phanerogamischen Pflanzen näher kommen, geben wohl ein Oel, welches in seinen Eigenschaften zwischen Furfurol und Fucusol zu stehen käme.

---