

## Producte der Oxydation des ätherischen Fenchelöls durch Chromsäure.

Hempel hat die von Persoz gemachten Beobachtungen einer Prüfung unterworfen, und durch die Analyse gefunden, dass von den von Persoz durch Einwirkung von saurem chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser auf Anis-, Sternanis- und Fenchelöl erhaltenen Producten, (Essigsäure und zwei neuen Säuren, die Persoz Umbellinsäure und Badiansäure nennt), die Umbellinsäure identisch ist mit der von Laurent entdeckten Dragonsäure und der von Cahours dargestellten Anissäure. —

Ueber die Badiansäure sind die Versuche Hempel's noch nicht genügend fortgesetzt. (*Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 59. p. 104. — 107.*) Hs.

---

## Kartoffel-Fuselöl und dessen Umbildungen.

Cahours, Balard und A. haben das reine Kartoffel-Fuselöl den Alkoholen angereicht, wohin manche ausser dem Weingeist auch Aethyl und Holzgeist rechnen.

Dumas betrachtet es als Hydrat des Amylens ( $C^{10}H^{20}$ )  $= C^{10}H^{20} + 2H^2O$ ; Liebig bezeichnet es mit dem Namen Amyloxydhydrat. Das hypothetische Amyl (Symb. Ayl)  $= C^{10}H^{22}$ ; das Kartoffel-Fuselöl wäre demnach  $C^{10}H^{22}O + H^2O = AylO, H^2O$ . Cahours hat eine Verbindung dargestellt von  $C^{10}H^{20}$ , die er als Amylen beschrieben hat.

Amylen, eine klare farblose Flüssigkeit, eigenthümlich aromatisch riechend, ölig, leichter als Wasser; siedet bei  $+160^\circ$ . Erhalten durch mehrmalige Destillation des Kartoffel-Fuselöls über wasserfreier Phosphorsäure und Rectificiren ohne Säure.

Amylenhydrat = Amyloxydhydrat (Kartoffel-Fuselöl). Oelig dünnflüssig, sehr flüchtig, penetrant unangenehm, kopfeinnehmend riechend, brennend scharf schmeckend. Der Dampf beengt, wenn er eingeathmet wird, Brust und Kopf; brennt mit reiner blauer Flamme; siedet bei  $= 432^\circ$ ; spec. Gew. bei  $+45^\circ = 0,8184$ ; erstarrt bei  $-49^\circ$ . Unter Aufbewahrung in lufthaltigen Gefässen tritt Säuerung ein von auftretender Baldriansäure, gleich wie Alkohol durch Oxydation in Essigsäure sich umbildet.

Rohes Fuselöl siedet bei  $90 - 95^\circ$ ; zur Reinigung muss es mit Wasser gemengt und destillirt werden, bis der Siedepunct auf  $432^\circ$  gestiegen ist, wo man nach

Wechselung der Vorlage reinen Amylalkohol als Destillat erhält. Es ist noch nicht entschieden, ob derselbe in den Kartoffeln präexistire, (wie Payen glaubt in der Hüllensubstanz der Stärkemehlkügelchen) oder aber erst bei der Gährung sich bildet, wie Herberger zu erweisen hofft.

Auf Papier giebt es Fettflecken, die in der Hitze wieder verschwinden. In Wasser ist es etwas löslich; in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen; mischbar mit concentrirter Essigsäure. Es löset in der Kälte Jod, Schwefel und Phosphor ohne Veränderung auf, mischt sich mit fixen Aetzkalkalien, absorhirt reichlich salzsaures Gas unter Bräunung und Wärmeentbindung. Concentrirte Schwefelsäure färbt es violett. Salpetersäure und Chlor zersetzen dasselbe.

Durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Amylalkohol wird dieses absorhirt, das Oel erhitzt sich, entwickelt viel Salzsäure und es bildet sich eine dem Chloral analoge Verbindung — Chloramylal =  $C^{10} H^{17} O^2 Cl^2$ . Durch Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol (eben so bei Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure oder concentrirter Schwefelsäure) erhält man nach Balard ein Destillat, welches Gemische enthält von mehreren flüchtigen isomeren Kohlenwasserstoffen, die durch sehr verschiedene Siedepunkte sich unterscheiden.

Bei Destillation gleicher Gewichtstheile Amylalkohols und Phosphorchlorids (Phosphorjodids und Phosphorbromids) erhält man neben Chlorwasserstoffäther Chlor- (Brom-, Jod-) Wasserstoffamyläther, die nach Cahours den Namen chlor- (brom-, jod-) wasserstoffsäures Amylen führen und nach der Formel  $C^{10} H^{22} Cl^2 = C^{10} H^{20}, Cl^2 H^2$  ( $C^{10} H^{22} Br^2 = C^{10} H^{20}, Br^2 H^2$ ;  $C^{10} H^{22} J^2 = C^{10} H^{20}, J^2 H^2$ ) zusammengesetzt sind. Cyanwasserstoffamyläther (cyanwasserstoffsäures Amylen) entsteht bei der Destillation des schwefelamylensauren Kalkes mit Cyankalium.

Diese hier aufgeführten Aetherarten sind theils knoblauchartig, theils angenehm riechende, flüchtige Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, im Lichte unveränderlich, mit Siedepunkten, die zum Theil nicht, zum Theil wenig über jenen des Wassers liegen, durch weingeistige Lösungen fixer Alkalien schnell in entsprechende Haloidsalze sich verwandelnd, bei Annäherung eines brennenden Körpers theils sogleich, theils erst beim Erwärmen bis zur Dampfbildung sich entzündend. Beim Erwärmen des Chloramyläthers mit weingeistiger Schwefelkaliumlösung erhält man eine ölige, leicht entzündbare, erst bei  $216^\circ$  kochende,

knoblauchartig riechende Aetherart, den Schwefelwasserstoffamyläther (Schwefelwasserstoffamylen). Bei Erhitzung gemischter alkoholischer Lösungen von Chlorwasserstoffamyläther mit Calciumsulphhydrat erhält man Amylmercaptan, welches im Geruche an Schwefelwasserstoff erinnert, bei  $117^{\circ}$  sich verflüchtigt und mit Quecksilberoxyd, Quecksilbermercaptid bildet.

Noch complicirter als die Einwirkung des Chlorzinks ist die der Schwefelsäure. Es entstehen beim Erhitzen von Gemischen aus Amylalkohol, Schwefelsäure und Wasser verschiedene isomere Kohlenwasserstoffe. — Gleiche Gewichte Kartoffel-Fuselöl und Schwefelsäure von 1,84 in Berührung gebracht, giebt ein sich färbendes Gemenge, welches sich erwärmt, ohne schweflige Säure zu entbinden, es entsteht eine eigenthümliche Säure, die sich von der überschüssigen Schwefelsäure durch kohlen sauren Baryt als lösliches Salz abscheiden lässt. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Salze kann man die neue Säure Schwefelamylensäure = saures schwefelsaures Amyloxyd abscheiden, in Gestalt sehr kleiner Nadeln, in Wasser und Alkohol löslich, von bitter saurem Geschmack, Lackmus röthend, und in concentrirtem Zustande beim Erhitzen in Amyloxydhydrat und Schwefelsäure zerfallend. Sie verbindet sich mit den Basen zu Salzen, die nach der Ansicht Liebig's als Doppelverbindungen von schwefelsauren Metalloxyden mit schwefelsaurem Amyloxyd zu betrachten sind.

Essigsäures Amyloxyd, eine farblose, ätherartige, gewürzhaft riechende bei  $125^{\circ}$  kochende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, in Weingeist und Aether leicht löslich, erhält man durch Destillation von essigsäurem Kali mit Kartoffel-Fuselöl und concentrirter Schwefelsäure. Balard hat auf directem Wege oxalsauren und baldriansauren Amyläther dargestellt. — Alkalihydrate verwandeln das Kartoffel-Fuselöl in Baldriansäure und zwar in der Art, dass sich zuerst Baldrianaldehyd und dann erst, durch Aufnahme von Sauerstoff Baldriansäure bildet. Aus  $C^{10}H^{24}O^2$  und  $KO$  wird Baldrianaldehydkali =  $C^{10}H^{20}O^2$ ,  $KO = C^{10}H^{18}O$ ,  $KO + H^2O$ , woraus zuletzt durch Sauerstoffhinzutritt baldriansaures Kali =  $C^{10}H^{20}O^3$ ,  $KO = C^{10}H^{18}O^3$ ,  $Ko + H^2O$  entsteht. Um es darzustellen, bedeckt man Fuselöl in einem Kolben mit einem Gemenge aus gleichen Theilen geschmolzenem Kalihydrat und gebranntem Kalk (etwa 10 Theile des Gemenges auf 1 Theil Oel), erhitzt im Chlorzinkbade auf  $178 - 200^{\circ}$ . Die Masse färbt sich gelb unter Wärme-Entwicklung; bei dieser

Temperatur entfärbt sie sich unter H-Entwicklung wieder. Nachdem diese bei 40 Grm. Amylalkohols 10 — 12 Stunden währende Operation vorüber ist, verstopft man den Kolben, lässt erkalten, bringt die Masse schnell heraus und übergiesst schnell mit Wasser. Die Flüssigkeit wird in eine Retorte mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Baldriansäure durch Destillation gewonnen, in Sodalösung aufgefangen, das Natronsalz mit Phosphorsäure zerlegt. Das Destillat ist dann reines Baldriansäurehydrat, das sich durch vorsichtige Behandlung entwässern lässt, weil zuerst fast reines Wasser übergeht.

Trautwein bemühte sich um Isolirung des Baldrianaldehyds. Er goss ein erkaltetes Gemisch von 4 At. Fuselöl, 4 At. concentrirter Schwefelsäure und 4 At. Braunstein in eine Tubulatrete, goss unter Umrühren so viel an Gewicht, als Schwefelsäure genommen war, nach. Ohne Erhitzung von aussen begann die Destillation; der angenehme Obstgeruch des Destillats war überraschend. Zur Entsäuerung und Entwässerung mit kohlen saurem Kali geschüttelt, dann rectificirt, erhält man ein noch nicht ganz wasserfreies Präparat. Anfangs geht noch etwas Wasser über und trotz der Temperatur-Steigerung zeigt der Amylaldehyd doch grosse Beständigkeit. Dieser Obstäther säuert sich sehr langsam an der Luft; er theilt nicht die basische Eigenschaft des Aethoxyds oder gewöhnlichen Aethers, die ihm, wenn er Amyloxyd, Amyläther wäre, auch zukommen würde; es ist mit dem Baldrianäther, den man neben Baldriansäure aus Fuselöl durch Destillation desselben mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten kann, zwar der procentischen Zusammensetzung, nicht aber den Eigenschaften nach, identisch. Das spec. Gew. des Aldehyds ist = 0,848, des Aethers = 0,858; auch in dem Verhalten gegen Jod, Phosphor sind sie verschieden. Mittelst zweifach-kohlensauren Kalis erhält man unter Anwendung von Schwefelsäure aus dem Aldehyd Baldrianäther und Baldriansäure durch Destillation, wie auch aus dem Fuselöle selbst.

Um einen leichten Weg zur Darstellung der Baldriansäure zu finden, machte Trautwein eine Mischung von 4 At. Fuselöl, 7 At. Schwefelsäure, 3 At. zweifach-chromsaurem Kali und 4 Gewicht Wasser, das dem der Schwefelsäure gleichkam. In der Retorte mischte er dem chromsauren Kali erst das Wasser zu, liess die schwefelsaure Fuselöl-Mischung nur tropfenweise mittelst einer unten eng zulaufenden Röhre eingehen, kühlte mit kaltem Wasser ab, erhitzte in der Sandkapelle erst, als die Ein-

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°