

## IV.

# Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Rautenöl und über einige dadurch entstehende Verbindungen.

Von

**Dr. Rudolf Wagner.**

Das ätherische Oel der Raute (*Ruta graveolens*) ist nach den Untersuchungen von Gerhardt\*) und Cahours\*\*) ein Gemisch einer sehr geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Oele  $C_{20}H_{20}O_2$ , das von dem ersteren Chemiker als das Aldehyd der Caprinsäure betrachtet wurde. Durch Oxydation desselben bildet sich eine Säure  $C_{20}H_{20}O_4$ , die von Cahours mit dem Namen *Rutinsäure* bezeichnet worden ist. Gerhardt zeigte durch die Analyse des Barytsalzes und durch mehrere Eigenschaften der Rutinsäure, dass dieselbe identisch mit der Caprinsäure sei. Die Bildung des Rautenöls aus dem Leberthran\*\*\*), in welchem mit ziemlicher Bestimmtheit Caprinsäure nachgewiesen worden ist, dient ebenfalls zur Bestätigung der innigen Beziehungen, welche zwischen Rautenöl und Caprinsäure stattfinden. Dass das Rautenöl in der That ein Aldehyd ist, geht aus seinem Verhalten zu einer ammoniakalischen Silberoxydlösung deutlich hervor, aber auch sein Verhalten zu Ammoniak zeigt uns, dass das Rautenöl auch in dieser Beziehung dem Essigsäurealdehyd gleicht.

Wenn man Rautenöl in Alkohol löst und durch diese Lösung Ammoniakgas leitet, so erhält man bei niedriger Temperatur eine weisse krystallinische Masse, welche von dem von Cahours erhaltenen festen Rautenöl verschieden ist, da sie ungefähr bei  $0^0$  unter Schmelzen in Rautenöl und Ammoniak zerfällt. Dieser Körper ist jedenfalls dem Aldehyd-Ammoniak entsprechend und eine Verbindung von *Caprinaldehyd* (Rautenöl) mit *Ammoniak*,  $C_{20}H_{19}O, NH_4O$ .

---

\*) Dies. Journ. XLV. p. 327.

\*\*) *Thèse de chimie, présentée à la faculté des sciences de Paris, 1845.*

\*\*\*) Dies. Journ. XLVI. p. 135.

Ein Theil dieser Substanz wurde in Alkohol gelöst und durch diese Lösung ein Strom schwefligsaures Gas geleitet. Als diese Flüssigkeit einige Tage lang einer strengen Winterkälte ausgesetzt gewesen war, hatten sich aus derselben weisse glänzende Blättchen ausgeschieden, die nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit und Abpressen zwischen Fliesspapier als eine voluminöse, der Mangarinsäure ähnliche Masse erschienen. Diese Krystalle lösen sich nicht in Wasser, leicht in siedendem Alkohol; mit Kali gekocht, entwickelt sich aus ihnen Ammoniak und Rautenöl, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt geben sie schweflige Säure unter Abscheidung von Rautenöl. Beim gelinden Erhitzen zersetzen sich diese Krystalle, ohne vorher zu schmelzen.

I. 0,036 Grm. der lufttrocknen Substanz, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst von der Mutterlauge befreit worden war, in Alkohol gelöst und mit Barytwasser und Chlorgas behandelt, gaben 0,036 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,005 Grm. oder 13,83 pC. Schwefel.

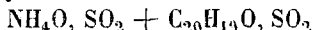
II. 0,133 Grm. desselben Körpers in Alkohol gelöst und mit Platinchlorid gefällt, gaben 0,106 Grm.  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_2$ , entsprechend 0,006 Grm. oder 5,00 p.C. Stickstoff.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung vorzunehmen, erlaubte der Mangel an Material nicht.

Die empirische Formel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_6\text{S}_2$  erfordert:

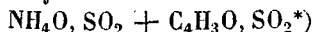
		Versuch:
20C =	120	50,63
23H =	23	9,70
N =	14	5,09
6O =	48	20,25
2S =	32	14,33
	<u>237</u>	<u>100,00</u>

Diese Verbindung muss betrachtet werden als ein Doppelsalz, bestehend aus schwefligsaurem Ammoniak und schwefligsaurem Caprinyloxyd. Ihre rationelle Formel ist mithin:



Nach dieser Formel ist der neue Körper *zweifach schwefligsaures Caprinaldehyd-Ammoniak* und homolog:

1) mit dem Taurin und dem damit isomeren zweifach schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak Redtenbacher's =



\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXV. p. 38.

Journ. f. prakt. Chemie. LII. 1.

2) mit dem zweifach schwefligsauren Oenanthylaldehyd-Ammoniak Tilley's



Das zweifach schwefligsaure Caprinaldehyd-Ammoniak ist demnach das zehnte Glied derjenigen Reihe homologer Verbindungen, von welcher das Taurin und der mit ihm isomere Körper Redtenbacher's das zweite, die Verbindung Tilley's das siebente ausmacht.\*\*)

Ich versuchte ferner das *Thialdin* der Caprinyreihe darzustellen und leitete zu diesem Zwecke Schwefelwasserstoffgas durch eine weingeistige Lösung von Rautenöl-Ammoniak. Nach einigen Tagen hatten sich auch aus dieser Flüssigkeit weisse glänzende Krystalle abgeschieden, die aber schon bei dem Versuche, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, zersetzt wurden. Beim Kochen mit Kali scheidet sich aus diesen Krystallen unter Ammoniakentwicklung Rautenöl ab. Als nach fortgesetztem Sieden bis zur Verflüchtigung des ätherischen Oeles die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wurde, entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas. Rautenöl, Ammoniak und Schwefelwasserstoff waren demnach die Bestandtheile dieser Verbindung.

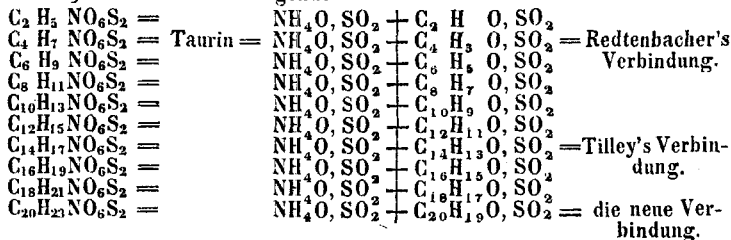
Ist es gestattet, aus dem Ergebnisse der qualitativen Untersuchung der Analogie nach eine Formel für den Körper zu folgern, so möchte die Formel



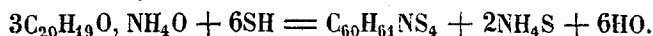
die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben. Ihr zufolge wäre dieser Körper dem Thialdin der Acetylreihe analog zusammengesetzt und man könnte ihn *Thiocaprinaldin* nennen. Er würde

\*) Dies. Journ. XLV. p. 306.

\*\*) Diese Reihe ist folgende:

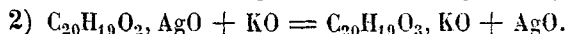
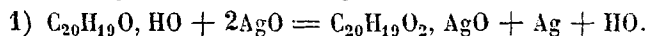


aus dem Rautenöl-Ammoniak auf gleiche Weise wie das Thialdin aus dem Aldehyd-Ammoniak entstehen:



Versuche, aus dem Rautenöl-Ammoniak vermittelt Schwefelkohlenstoff eine dem *Carbothialdin* Redtenbacher's entsprechende Verbindung darzustellen, blieben ohne Erfolg.

Schlüsslich will ich eine Reaction des Rautenöls erwähnen, welche auf die Existenz einer mit der acetyligen Säure homologen Sauerstoffverbindung deutet, die zwischen dem Oxyd des Caprinyls  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}$  und der Caprinsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3$  liegt. Wenn man Rautenöl mit ammoniakhaltiger salpetersaurer Silberoxydlösung in der Siedehitze behandelt, so bildet sich der bekannte Metallspiegel; fährt man fort zu erhitzen, bis kein Silber mehr reducirt wird, bis also alles Rautenöl oxydirt worden ist, so sollte man in der Lösung ausser salpetersaurem Ammoniak und überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd nur caprinsaures Silberoxyd erwarten. Erhitzt man aber die von dem Metallspiegel getrennte Lösung mit überschüssigem Kali und zieht den entstehenden Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure aus, so bleibt etwas pulverförmiges metallisches Silber zurück. Demnach könnte wohl in der Lösung das Silbersalz der *caprinyligen Säure*  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2$ , ausser caprinsaurem Silberoxyde enthalten sein. Wenn man die von dem schwarzen Niederschlage abfiltrirte alkalische Lösung zur Trockniss verdampft, und den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, so erhält man den Caprinsäuregeruch. Der Vorgang der Bildung der caprinyligen Säure und der darauf folgenden Bildung der Caprinsäure lässt sich durch folgende zwei Gleichungen veranschaulichen:



Versuche, um aus dem Rautenöl-Ammoniak die dem *Alanin* (Strecker's\*) entsprechende Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4$  und die mit

\*) Dies. Journ. L. p. 57.

der *Milchsäure*\*) homologe Säure  $C_{22}H_{22}O_6$  ( $C_{20}H_{19}O, HO + C_2HO_3, HO$ ) darzustellen, werden sicher die schönsten Resultate geben, wenn man über grössere Mengen von Rautenöl verfügen kann, was bei mir leider nicht der Fall ist.

## V.

### Ueber die Säure des Equisetum fluviatile und über einige aconitsaure Salze.

Von

**S. Baup.**

(*Ann. de Chim. et de Phys.* XXX, 312.)

Im Auszuge.

Es wurden schon in Band LI, 254 einige Thatsachen der Arbeit Baup's, aus den *Compt. rend.* XXXI, 387 entnommen mitgetheilt. Im Folgenden geben wir nun einen gedrängten Auszug der grösseren Abhandlung, welcher sich auf die Eigenschaften der reinen Säure und ihre Salze bezieht.

Die aus dem durch Fällen mit essigsauerm Bleioxyd aus dem Equisetum fluviatile, so wie die aus dem Aconitum Napellus dargestellte Säure ist mit der Citridinsäure identisch. Baup bezeichnet alle diese Säuren mit dem Namen *Aconitsäure*; sie ist weiss, löslich in Aether und Alkohol; aus der weingeistigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in weissen warzenähnlichen Krusten ab. Bei langsamem Krystallisiren nimmt man kleine durchscheinende viereckige Schuppen wahr. In gelinder und allmählich gesteigerter Wärme schmilzt sie unter Braunwerden, stösst saure Dämpfe aus und hinterlässt eine voluminöse Kohle. Sie ist also nicht flüchtig. Eine Lösung dieser Säure wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaueres Bleioxyd, nicht aber durch salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Bleioxyd gefällt; erst wenn die Säure ganz oder zum Theil neutralisirt worden ist, entsteht durch die beiden letztgenannten Reagentien ein reichlicher weisser Niederschlag. Eisen-

\*) Vergl. *Ann. d. Chem. u. Pharm.* LXXV, p. 27.