

ANNALEN  
DER  
CHEMIE UND PHARMACIE.

---

CXLVII. Bandes zweites Heft.

---

---

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe.

---

LX. Untersuchung einiger Salze der natürlichen und künstlichen Valeriansäure;

von Dr. C. Stalman.

---

Auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe habe ich die in der Baldrianwurzel enthaltene natürliche Valeriansäure und die Valeriansäure, welche man durch Oxydation des Amylalkohols darstellt, nebst einigen der beiderseitigen Salze in Bezug auf die Frage untersucht, ob diese beiden Säuren identisch oder isomer seien. Es war nämlich von Technikern und Pharmaceuten behauptet worden, es herrschten zwischen beiden Säuren Verschiedenheiten, die sich vorzugsweise im Chininsalze äußern sollten. Wie aus Nachfolgendem hervorgeht habe ich dergleichen Unterschiede, mit einer einzigen Ausnahme, welche noch dazu bei den Chininsalzen nicht stattfindet, nicht zu constatiren vermocht.

Die natürliche Säure, welche aus der hiesigen chemischen Fabrik ätherischer Oele der Herren Emil Sachse und Lampe bezogen worden war, habe ich einer mehrfachen Rectification unterworfen und das bei 175° C., dem Siedepunkte des reinen Hydrats, Uebergehende besonders auf-

gefangen. Um die völlige Reinheit der Substanz festzustellen, wurde dieses constant siedende Product der Verbrennung mit Kupferoxyd unterworfen :

0,3396 Grm. gaben 0,733 Kohlensäure und 0,3025 Wasser = 58,8 pC. C und 9,89 pC. H; die Formel  $C_{10}H_9O_3 \cdot HO$  fordert 58,8 pC. C und 9,8 pC. H.

Die künstliche Säure stellte ich mir aus Amylalkohol mit Chromsäure nach verschiedenen Vorschriften dar, von welchen sich die in Kolbe's Lehrbuch, Bd. I, S. 867 als die beste bewährte. Das Product, welches ich erhielt, siedete, rectificirt, bei  $174^{\circ},6$  C. Der Unterschied zwischen den beiderseitigen Siedepunkten ist so unbedeutend, dafs man sie wohl als übereinstimmend anzunehmen berechtigt ist.

0,1670 Grm. dieser Säure mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,3605 Kohlensäure und 0,1557 Wasser, entsprechend 58,8 pC. C und 10,3 pC. H; nach der Formel  $C_{10}H_9O_3 \cdot HO$  berechnet sich 58,8 pC. C und 9,8 pC. H.

Auch im Geruch stimmen beide Säuren völlig mit einander überein.

Mittelst dieser Säuren stellte ich die Baryt-, Strontian-, Zinkoxyd- und Chininsalze dar.

1. *Die Barytsalze* wurden durch Neutralisation von Barytwasser mittelst der betreffenden Säure gewonnen.

Während das Barytsalz der natürlichen Säure im Vacuum über Schwefelsäure leicht in großen Blättern krystallisirte, war es unmöglich, das aus der künstlichen Säure dargestellte zur Krystallisation zu bringen; weder die wässerige, noch die alkoholische Lösung gab Krystalle, die eine wie die andere Lösung ging beim Verdunsten des Lösungsmittels in einen zähflüssigen Syrup über. Mehrfach wiederholte Operationen gaben immer dasselbe Resultat.

Diese Abweichung zwischen den beiden Barytsalzen wurde schon von Dumas (Annal. de chim. et phys. T. LXXIII, pag. 135; und diese Annalen XXXV, 148) und ferner von

Lucian Bonaparte bemerkt (Journ. f. pract. Chemie XXX, 310); letzterer giebt jedoch nicht an, was für eine Säure er bei seinem Versuche verwandt hat.

Dafs der valeriansaure Baryt aus natürlicher Säure nach der Formel  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3 + 2 \text{ aq.}$  zusammengesetzt ist, und dafs die Krystalle 2,5 pC. vom Krystallwasser an der Luft verlieren, während sie den Rest erst bei erhöhter Temperatur abgeben (Chancel), wurde durch die von mir angestellte Analyse bestätigt.

Von dem an der Luft aufbewahrten Salze verloren 0,7851 Grm. bei anhaltender Erhitzung auf 80° C. 0,0571 Wasser = 7,2 pC., dazu die 2,5 pC., welche das Salz an der Luft verlor = 9,7 pC.; die Formel  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  verlangt 9,6 pC.

0,2720 Grm. jenes getrockneten Salzes gaben 0,1885  $\text{BaO} \cdot \text{SO}_3$ , entsprechend 45,5 pC.  $\text{BaO}$ ; die Formel  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3$  fordert 45,1 pC.

2. Die Strontiansalze, dargestellt durch Auflösen von kohlensaurem Strontian (frisch gefällt) in der betreffenden Säure, wurden beim Verdampfen der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in blätterigen Krystallen erhalten, von denen die der natürlichen Säure besser ausgebildet waren, als die der künstlichen.

Die bei 100° C. getrockneten Salze wurden analysirt,

a. von dem aus natürlicher Säure dargestellten Salz gaben :

0,141 Grm. 0,0905  $\text{SrO}, \text{SO}_3 = 36,2 \text{ pC. SrO.}$

0,1825 Grm. 0,1180  $\text{SrO}, \text{SO}_3 = 36,2 \text{ pC. SrO.}$

b. von dem aus künstlicher Säure dargestellten :

0,1154 Grm. 0,0730  $\text{SrO}, \text{SO}_3 = 35,69 \text{ pC. SrO.}$

Die Formel  $\text{SrO}, \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3$  fordert 35,7 pC.

Die über Schwefelsäure getrockneten Salze erlitten bei längerer Erhitzung auf 100° C. einen Verlust von 1,3 pC. resp. 2,5 pC. Da die Formel  $\text{SrO}, \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3 + \text{HO}$  5,8 pC. Wasser verlangen würde, so entspricht jener Verlust bei weitem nicht 1 At. Krystallwasser; über 100° C. durfte die

Erhitzung nicht getrieben werden, weil schon bei dieser Temperatur die Salze eine geringe Zersetzung erlitten.

3. *Die Zinksalze*, erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem kohlen-saurem Zinkoxyd, krystallisiren ebenfalls in einander gleichen Blättern, von denen die aus natürlicher Säure besser ausgebildet erhalten wurden, als die aus künstlicher Säure.

Die über Schwefelsäure getrockneten Salze gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

a. aus natürlicher Säure dargestelltes Zinksalz :

0,2090 Grm. gaben 0,0642 ZnO = 30,6 pC. ZnO.

0,3424 Grm. gaben 0,1050 ZnO = 30,7 pC. ZnO.

b. aus künstlicher Säure :

0,2320 Grm. gaben 0,0722 ZnO = 31,1 pC. ZnO.

0,3060 Grm. gaben 0,0935 ZnO = 30,5 pC. ZnO.

Die Formel  $\text{ZnO}, \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3$  fordert 30,35 pC.

Beim Erhitzen schmolzen beide Salze bei circa 80° C. unter Verlust an Valeriansäure und Ausscheidung von Zinkoxyd.

4. *Die Chininsalze*. — Pharmaceuten und Techniker hatten, wie schon angeführt, behauptet, daß grade zwischen diesen Salzen Verschiedenheiten stattfinden. Ich kann in Folge der angestellten Untersuchungen mich dieser Ansicht, soweit sie chemische und krystallographische Unterschiede betrifft, nicht anschließen.

Beide Salze sind in diesen Beziehungen identisch, eine Ansicht, welche schon Prinz Lucian Bonaparte (Journ. f. pract. Chemie XXX, 305) ausgesprochen hat.

Jedoch habe ich eine andere Formel für die Chininsalze berechnet, als jener angiebt (daselbst XXX, 314).

Nicht aus 1 Aeq. Säure, 1 Aeq. Chinin und 2 Aeq. Wasser bestehen die Krystalle des valeriansauren Chinins, sondern aus 1 Aeq. Säure, 1 Aeq. Chinin und 1 Aeq. Wasser.

Beide Salze, dargestellt durch Zersetzen des betreffenden valeriansauren Natrons mit schwefelsaurem Chinin, wurden in den von Bonaparte beobachteten Nadeln erhalten. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben die Salze bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer :

a. das aus natürlicher Säure dargestellte valeriansaure Chinin :

0,3321 Grm. 0,8500 CO<sub>2</sub> und 0,2509 HO = 69,8 pC. C u. 8,3 pC. H.

0,6085 Grm. 1,5624 CO<sub>2</sub> und 0,4572 HO = 70,02 pC. C u. 8,3 pC. H.

b. das aus künstlicher Säure dargestellte valeriansaure Chinin :

0,2647 Grm. 0,6808 CO<sub>2</sub> und 0,2093 HO = 70,14 pC. C u. 8,78 pC. H.

0,2808 Grm. 0,7237 CO<sub>2</sub> und 0,2104 HO = 70,28 pC. C u. 8,32 pC. H.

Die Formel C<sub>40</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · HO · C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub> verlangt 70,2 pC. C und 7,9 pC. H, dagegen die Formel C<sub>40</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HO · C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub> · HO 68,9 pC. C und 8,04 pC. H.

Der Unterschied zwischen beiden Formeln macht sich namentlich im Kohlenstoffgehalt bemerklich, weniger im Wasserstoffgehalt. Da jedoch vier Analysen mit dem aus der ersten Formel berechneten Kohlenstoffgehalt viel genauer übereinstimmen, als mit dem aus letzterer berechneten, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Formel C<sub>40</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · HO · C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub> die richtige ist. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes würde aller Wahrscheinlichkeit nach keinen Aufschluss über die richtige Formel gegeben haben, weil der Stickstoffgehalt nach der einen Formel berechnet nur um 0,2 pC. von dem aus der anderen Formel hergeleiteten abweicht.

Bonaparte's Angaben verlieren jedoch noch dadurch an Werth, dass er keinen Beleg für die Richtigkeit seiner Formel anführt, ausser den einen, dass valeriansaures Chinin

beim Schmelzen  $3\frac{1}{3}$  pC. Wasser = 1 Atom HO verlieren soll (Journ. f. pract. Chemie XXX, 313 u. 314). Nach seiner eigenen Formel berechnet sich jedoch 1 Atom Wasser zu 2,07 pC. und nicht zu  $3\frac{1}{3}$  pC.; ferner ergaben angestellte Versuche, dafs bei dieser Erhitzung auf circa  $85^{\circ}$  C., dem Schmelzpunkte des Salzes, das valeriansaure Chinin nicht nur Wasser, sondern auch Valeriansäure verliert, wie sich dadurch beweisen liefs, dafs die alkoholische Lösung der geschmolzenen Masse durch Wasser gefällt wurde. Bei einem derartigen Versuch verlor valeriansaures Chinin aus natürlicher Säure 6,19 pC., aus künstlicher Säure 6,3 pC.

Die Krystallisationsunfähigkeit des aus künstlicher Säure dargestellten valeriansauren Baryts ist der einzige erhebliche Unterschied, welchen ich zwischen den beiderseitigen Salzen aufzufinden vermocht habe; er beweist aber wohl hinlänglich, dafs die beiden Säuren nicht identisch, sondern isomer sind. Anderweitig noch anzustellende Untersuchungen werden die Richtigkeit dieser Ansicht noch mehr herausstellen.

Leipzig, August 1867.

---

## LXI. Ueber Methintrisulfonsäure, das Anfangsglied einer neuen Säurereihe;

von Dr. M. *Theilkuhl*.

---

Schon seit längerer Zeit hat Professor Kolbe auf die Aehnlichkeit zwischen den gewöhnlichen organischen Säuren (*Carbonsäuren*) und den organischen Schwefelsäuren (*Sulfonsäuren*) hingewiesen. Diese Aehnlichkeit ist desto deutlicher zu Tage getreten, je mehr Sulfonsäuren entdeckt und je genauer sie untersucht sind. Bis jetzt sind nur Mono- und