

zen mit Kali bilden sich Chinolindämpfe und eine schwarze amorphe Substanz \*).

Tribromchinolin entsteht, wenn man Chinolin Bromdämpfen aussetzt. Das Brom scheint sich zuerst hinzuzusaddiren und dann erst zu substituiren. Behandelt man die Masse nach einiger Zeit mit Alkohol, so erhält man das Tribromchinolin in farblosen, seidglänzenden Nadeln, die bei  $173-175^{\circ}$  schmelzen und sich auf dem Platinblech erhitzt ohne Rückstand verflüchtigen. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem aber leicht löslich. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser als voluminöser weißer Niederschlag gefällt. Silberoxyd wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ein, mit Kali geschmolzen, giebt es dieselben Färbungen wie Chinolin.

Erhitzt man Sulfochinolinsäure mit Wasser und Brom im Wasserbade, so spaltet sich Schwefelsäure ab und es entsteht ein gebromtes Chinolin, dessen Bromgehalt zwischen dem Tri- und Tetrabromchinolin liegt. Eine gebromte Sulfosäure bildet sich dabei gar nicht und es scheint, als ob das erste Product der Einwirkung des Broms gleich Tribromchinolin ist. Diese leichte Abspaltung der Schwefelsäure durch Brom findet sich auch bei den Sulfosäuren der Benzolgruppe.

Kalium und Natrium wirken in der Kälte nicht auf Chinolin, beim Erhitzen bildet sich ein leicht veränderlicher rother Körper, es tritt dabei aber keine Wasserstoffentwicklung auf. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht, beim Erhitzen entwickeln sich rothe Dämpfe und es bildet sich ein gelber amorpher Körper. Chromsaures Kali und Schwefelsäure scheinen bei mehrstündigem Erhitzen Chinolin nicht anzugreifen, nach dem Erkalten scheiden sich charakteristische goldgelbe Nadeln von chromsaurem Chinolin aus. Concentrirte Kalilauge zersetzt Chinolin nicht beim Erhitzen, schmelzendes Kali giebt damit eine grünblaue Färbung, welche beim Auflösen in Wasser unter Abscheidung eines amorphen braunen Körpers verschwindet.

Diese Färbung erhält man immer, wenn man ein Derivat des Chinolins, wie das Tribromchinolin oder die Chinolinsulfosäure mit Kali schmilzt, auch beim Schmelzen des Cinchonins mit Kali habe ich sie beobachtet.

#### 144. G. Krämer und A. Pinner: Ueber die Destillationsproducte des Rohspiritus.

(Vorläufige Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Das zufällige Bekanntwerden mit einer Flüssigkeit, welche bei der Rectification des Alkohols gewonnen wird, dem sogenannten

\*) Picolin giebt auch eine Sulfosäure, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure auf  $250^{\circ}$  erhitzt. Baeyer.

Vorlauf, veranlafte uns bereits im vorigen Jahre, Untersuchungen darüber anzustellen, ob dieselbe aufer Aldehyd, dessen Gegenwart schon durch den penetranten Geruch angezeigt wurde, andere bestimmt charakterisirte Körper enthalte. Doch bald mußte die Arbeit unterbrochen werden, weil uns das Material nicht in geeigneter Qualität zur Verfügung stand. Erst in letzterer Zeit sind wir durch die Güte des Hrn. Kahlbaum und namentlich durch die liebenswürdige Bereitwilligkeit seines Fabrikdirigenten, Hrn. Schade, mit geeignetem Materiale in bedeutenderer Quantität versorgt worden, so daß wir unsere Untersuchung wieder haben aufnehmen und auf alle Nebenproducte der Destillation, auf Vorlauf und Nachlauf, ausdehnen können.

Durch die in neuester Zeit so sehr vervollkommenen Destillationsapparate gelingt es, bei der Rectification des Rohspiritus von dem Alkohol eine sehr geringe Menge Flüssigkeit (auf dreisigtausend Quart etwa zwei Quart) zu trennen, die gleich zu Anfang, sobald der Wasserdampf in die Blase dringt, übergeht, und sich durch ihren Geruch als hauptsächlich Aldehyd enthaltend, charakterisirt. Gegen Ende der Destillation geht wieder eine ölige Flüssigkeit über, deren Menge bei den verschiedenen Spiritussorten bedeutenden Schwankungen unterliegt und vielleicht durchschnittlich zu fünfzig Quart per fünfzehntausend Quart Rohspiritus angenommen werden kann. Dieser Nachlauf kommt, wenn größere Mengen davon angesammelt sind, von neuem auf die Blase. Durch vorsichtige Destillation wird aus ihm noch eine große Quantität hochgrädigen Alkohols gewonnen, dann eine constante bei  $88-89^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die eine ölige Consistenz besitzt und mit Wasser noch mischbar ist, endlich ein milchig-trübes Destillat, das sich bei ruhigem Stehen in zwei Schichten theilt, von denen die untere Wasser, die obere käufliches Fuselöl ist.

Die Fractionirung des Vorlaufs ergab zunächst Aldehyd in nicht unbeträchtlicher Quantität, worauf inzwischen schon von verschiedenen Chemikern aufmerksam gemacht worden ist, Alkohol und schließlich eine Flüssigkeit von äußerst stechendem Geruch, die sich in Wasser zwar löst, aber nicht damit mischbar ist. In der Blase bleibt ein brauner öliger Rückstand, der eine an Essigsäure gebundene Base enthält, welche durch Destillation mit Kalk erhalten werden kann. Leider tritt die stechend riechende Flüssigkeit, sowie die Base in äußerst geringer Menge auf. Die Base namentlich bietet der Untersuchung noch die Schwierigkeit, daß sie, wie es scheint, leicht Ammoniak abspaltet.

Die Bestandtheile des Vorlaufs variiren sehr je nach dem Rohspiritus und nach der Behandlungsweise des letzteren. Ein aus der Fabrik von D. Götte & Zimmermann in Halberstadt bezogener Vorlauf, der unseres Wissens seinen Ursprung Melassespiritus ver-

dankt, enthält neben Aldehyd zunächst eine bei 76 — 78° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die nach der vorläufigen Untersuchung eine lose Verbindung von Alkohol und einem aldehydartigen Körper ist; ferner ist in großer Menge Acetal  $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  darin enthalten, das durch seinen Siedepunkt (103 — 105°), durch seine mit der Theorie hinreichend stimmende Dampfdichte 57,8 (59, H = 1) und durch eine Analyse als solches identificirt worden ist. Außerdem enthält jener Vorlauf ein noch höher siedendes Oel in sehr geringer Menge, dessen Natur noch nicht erkannt werden konnte.

Das Auftreten von Aldehyd und anderen aus dem Alkohol stammenden Oxydationsproducten kann nicht auffallen. Der Rohspiritus hat, ehe er auf die Blase kommt, eine Reihe von Kohlenfiltern zu passiren, wo er mit großen Quantitäten Luft unter der Oxydation günstigen Umständen längere Zeit in Berührung bleibt. Ob die Base in dem Rohspiritus enthalten oder aus der Holzkohle ausgezogen wird, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Mit der von Oser (Wiener Akad.-Ber. 1867, 2, 489) erhaltenen Base, die von ihm als nicht flüchtig bezeichnet wird, kann sie nicht identisch sein. In jedem Falle geht sie als freie Base mit dem Vorlauf über und wird erst durch die beim Aufbewahren des Aldehyd sich bildende Essigsäure gebunden.

Auf die oben erwähnte, constant bei 88 — 89° siedende Flüssigkeit, die wir als den Vorlauf des Fuselöls bezeichnen wollen, lenkte sich schon um deswillen unsere Aufmerksamkeit ganz besonders, weil es uns wahrscheinlich schien, daß gerade hier sich die so lange vergeblich und erst in jüngster Zeit in größeren Mengen aufgefundenen Alkohole der dritten und vierten Reihe finden würden. Noch im Maiheft der Annalen findet sich eine Arbeit von Schorlemmer zur endgültigen Feststellung der Existenzfähigkeit des Propylalkohols, und der Nachweis des Vorkommens desselben im Fuselöl von Fittig und von Chancel ist auch erst in neuester Zeit geführt worden. In den Nummern 6 und 8 dieser Berichte finden sich in der Londoner Correspondenz Referate über die Arbeiten der HH. Chapman und Smith, wonach sich allerdings größere Mengen der beiden Alkohole in ihren Händen befanden.

Unsere Vermuthung, daß der Vorlauf des Fuselöls geeigneter sei als das letztere Material, wurde durchaus bestätigt. Nachdem aus ihm die großen Mengen Wassers entfernt worden waren, wobei Behandlung mit Chlorcalcium und mit Kaliumcarbonat am schnellsten zum Ziele führte, blieb eine Flüssigkeit, die bei 82° zu sieden begann und bei 116° fast bis zum letzten Tropfen überdestillirt war. Es ist also klar, daß hier mit einem Male ein wahres Magazin für die intermediären Alkohole aufgefunden war und es nur darauf ankam, die-

selben zu trennen. In kleinem Mafsstabe angestellte Versuche liefen uns von dem gewöhnlichen Wege, die Alkohole zu jodiren und so zu trennen, abgehen. Die Analysen verschiedener Fractionen der Jodüre ergaben Zahlen, die Gemischen von Propyl- und Butyljodür entsprachen. Bei einer Quantität von dreifsig Quart, die wir zunächst in Angriff nahmen, schien directes Fractioniren einen günstigeren Erfolg zu versprechen. Wir bedienten uns dazu langer, mit mehreren Kugeln versehener Siederöhren, die als Depflegmatoren wirkten. Aber selbst ein langsames Destilliren führte nur unvollständig zum Ziele. Merkwürdig ist das Auftreten von constanten Siedepunkten bei Gemischen beider Alkohole. So wurde ein Siedepunkt beobachtet bei  $102-104^{\circ}$ , allein eine von dieser Flüssigkeit genommene Dampfdichte ergab die Zahl 34,1 ( $H = 1$ , Propylalkohol = 30, Butylalkohol = 37). Wir liefsen nun auf etwa 300 Gr. dieses Gemisches 35 Gr. Natrium einwirken und destillirten den unangegriffenen Theil des Alkohols aus dem Oelbade ab. Derselbe siedete jetzt bei  $107-108^{\circ}$ . Durch abermalige partielle Einwirkung von Natrium wurde der Siedepunkt nicht mehr geändert. Es wurden nun gröfsere Mengen der bei  $107-108^{\circ}$  siedenden Fraction zur Darstellung der Säure und des Essigäthers verwendet. Die Siedepunkte der erhaltenen Flüssigkeiten stimmten mit den von Wurtz angegebenen überein. Die Analyse des aus dem Alkohol dargestellten buttersauren Silbers ergab die Zahl 55,63 (Theorie 55,38) eine in Rücksicht auf die leichte Reducirbarkeit der fettsauren Silbersalze genügende Uebereinstimmung. Wir behalten uns indessen vor, unsere Angaben durch die Darstellung einer gröfseren Anzahl von Derivaten, sowie die Ausführung weiterer Analysen zu bethätigen.

Weniger glücklich sind wir bis jetzt mit der Reindarstellung des Propylalkohols gewesen. Obwohl wasserfreie Alkohole von  $84-100^{\circ}$  in allen Fractionen in unsern Händen sind, will es uns noch nicht gelingen, constante Siedepunkte zu erhalten. Da Pasteur im Fuselöl ausser dem normalen Amylalkohol einen bei  $128^{\circ}$  siedenden Isoamylalkohol nachgewiesen hat, und nach den Arbeiten von Erlenmeyer und von Butlerow das Auftreten eines Isobutylalkohols unter den Gährungsproducten zweifellos ist, so erklärt sich die grofse Schwierigkeit, Körper, deren Siedepunkte so wenig von einander abweichen, zu trennen, sehr leicht. Unser ergiebiges Material berechtigt uns indessen zu der Hoffnung, dafs unsere Arbeiten auch nach dieser Seite hin erfolgreich sein werden.

Das Auftreten und die Zusammensetzung des Fuselöls scheint, da die Menge desselben im Rohspiritus innerhalb so weiter Grenzen wechselt, von den Bedingungen, unter welchen die Gärung geleitet wird, abzuhängen, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dafs ausser den bisher nachgewiesenen Alkoholen auch Methyl- und Caprylalkohol u. s. w. sich werden auffinden lassen.

Nur die wahre Fluth von Untersuchungen, die in neuester Zeit über die Gährungsalkohole erschienen sind, hat uns veranlaßt, der Gesellschaft eine so unfertige Arbeit vorzulegen und wir werden uns daher erlauben, dieselbe sobald als möglich in ihren einzelnen Theilen abgeschlossen mitzutheilen.

Dafs es uns gelungen, ein so großes Material in verhältnismäfsig kurzer Zeit so weit zu sichten, verdanken wir der überaus freundlichen Unterstützung unseres hochverehrten Lehrers, Hrn. Prof. Hofmann. Wir sagen ihm dafür unsern besten Dank. Es ist uns ferner eine angenehme Pflicht, den HH. Kahlbaum und Schade, welche uns die untersuchten Producte zur Verfügung stellten, sowie dem Herrn Schering, der die ersten Fractionen des Vorlaufs in seiner Fabrik ausführen liefs, an dieser Stelle unsern Dank auszusprechen.

#### 145. B. Genz: Zur Geschichte der Monobrombenzolsulfosäure.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Ueber die Monobrombenzolsulfosäure liegen bis jetzt nur ganz wenige Angaben vor. Diese Säure ist von Couper\*) dargestellt worden und zwar durch Behandlung von Monobrombenzol mit rauchender Schwefelsäure. Ich habe versucht, diesen oder einen der beiden damit isomeren Körper, welche die Theorie als möglich erscheinen läfst, auf dem umgekehrten Wege zu erhalten. Zu dem Zwecke schlofs ich Benzolsulfosäure, Brom und Wasser und zwar je ein Molecul Säure und Brom in Röhren ein, die 4—5 Stunden lang im Oelbade der Temperatur von 150° C. ausgesetzt wurden. In den erkalteten Röhren zeigte sich beim Oeffnen eine nicht unerhebliche Gasentwicklung; in der farblosen oder hellroth gefärbten Flüssigkeit war ein weifslich flockiger Körper, vermisch mit einem braunen, theerartig riechenden Producte, sichtbar. Der Inhalt der Röhren wurde filtrirt und das Filtrat in einer Retorte der Destillation unterworfen. Neben Wasser destillirten Brom, Brombenzol und Bromwasserstoffsäure über. In der Retorte blieb ein brauner, syrupartiger Rückstand, der neben Spuren von Bromwasserstoffsäure viel Schwefelsäure enthielt. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure durch Bleicarbonat entfernt und der Ueberschufs von Blei hierauf durch Schwefelwasserstoff beseitigt. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes und Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne setzten sich zerfliefsliche Krystalle ab, die stark sauer und äufserst hygroskopisch waren. Sie wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Barium neutralisirt. Die neu-

\*) Couper, Ann. Chem. Pharm., CIV, S. 225.