

wird, bis ich dasselbe erreicht haben werde; doch theile ich jetzt schon einige der erhaltenen, wenn auch noch sehr unvollständigen Resultate mit.

Die Producte der Einwirkung des festen Chlorcyans auf Benzylalkohol sind verschieden, je nach den Bedingungen unter denen man arbeitet. In reinem Zustande habe ich bis jetzt drei verschiedene Substanzen erhalten.

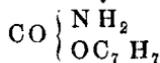
Eine in äusserst geringer Menge auftretende, in feinen Nadeln krystallisirende, vom Schmelzpunkte 153° . Die einzigen $1\frac{1}{2}$ Decigramm, die ich völlig rein erhielt, habe ich verbrannt und so Zahlen erhalten, die dem Benzylcyanurat sehr nahe kommen; doch möchte ich aus einem einzigen Versuche vorläufig keinen Schluss ziehen, bis ich Controle in den Zersetzungsproducten gesammelt haben werde.

Eine zweite Substanz, die als Begleiter der ersteren auftritt, krystallisirt in schönen grossen harten Prismen und schmilzt gegen 143° . Sie lieferte bei der Analyse

Kohlenstoff . . .	75,23	74,76	75,31
Wasserstoff . . .	6,15	6,09	5,94
Stickstoff			11,19.

Da ich die Umwandlungen dieser Substanz wegen Mangel an Material bisher nicht studiren konnte, wage ich nicht, derselben eine Formel beizulegen, behalte mir jedoch vor, in der Kürze darauf zurückzukommen.

Die dritte Verbindung wurde in grösserer Menge erhalten, sie krystallisirt in Nadeln, löst sich sehr leicht in Alkohol, mässig in Aether, aber nur wenig in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in grossen Blättern anschießt. Sie schmilzt bei 86° . Beim Erhitzen auf circa 220° zerlegt sie sich in Benzylalkohol und Cyanursäure. Mit Barytwasser erhitzt, liefert sie Benzylalkohol, kohlen sauren Baryt und Ammoniak. Die Resultate der Elementaranalyse, sowie die Mengen des bei der Zersetzung durch Baryt erhaltenen Baryumcarbonats und Ammoniaks, wie auch das Verhalten in der Hitze sprechen dafür, dass diese Substanz das Benzylurethan



darstelle. Um dies zu bestätigen, stelle ich eben Benzylurethan auf anderem Wege dar, und werde nach Entscheidung dieser Frage meine Versuche über die Darstellung von Benzylcyanuraten fortsetzen.

148. v. Gorup-Besanez und F. Grimm: Synthese des Rautenöles.

(Verlesen von Hrn. A. W. Hofmann.)

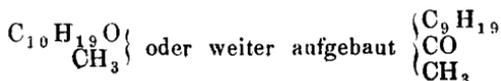
Das flüchtige Oel der Gartenraute ist wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, ohne dass durch dieselben die Frage über seine Constitution zum Abschluss gelangt wäre.

Die HH. Gerhardt und Cahours stellten auf Grund ihrer Versuche für die Zusammensetzung des durch fraktionirte Destillation gereinigten Oeles die empirische Formel $C_{10}H_{20}O$ auf und erklärten es für den Aldehyd der Caprinsäure, indem sie sich einerseits darauf stützten, dass sich dasselbe mit doppeltschwefligsauren Alkalien nach Art der Aldehyde zu krystallinischen Doppelverbindungen vereinigen lässt, und andererseits geltend machten, dass es bei der Oxydation Caprinsäure liefere.

Spätere Versuche der HH. Williams und Hallwachs setzten es jedoch ausser Zweifel, dass die richtige empirische Formel für das sorgfältig gereinigte Product: $C_{11}H_{22}O$ sei. Ueber die rationelle Formel des Rautenöls gingen aber die Ansichten auch dieser beiden Beobachter auseinander, denn während Hr. Williams an der Aldehydnatur des Oeles festhaltend, es im nicht vollkommen gereinigten Zustande als ein Gemenge zweier Aldehyde, des Enodylaldehyds und einer kleinen Menge Laurylaldehyd betrachtete, glaubte Hr. Hallwachs bezweifeln zu müssen, dass das Rautenöl überhaupt zu den Aldehyden zähle und sprach meines Wissens zuerst die Vermuthung aus, es möge ein Keton sein.

Der letzten Ansicht schloss sich Hr. Harbordt an, der mit Recht darauf hinwies, dass die Aldehyde der fetten Säuren durch die Fähigkeit, mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen zu bilden, nicht ausreichend charakterisirt seien, da diese Eigenschaft den Ketonen ebenfalls zukommt. Auch die Verbindbarkeit mit Ammoniak, die für das Rautenöl von Hrn. Wagner beansprucht wurde, sei kein stringenter Beweis, vielmehr sei es für die Aldehyde besonders bezeichnend, dass sie bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln mit Leichtigkeit in eine Säure von gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen übergehen.

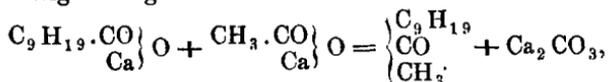
Nun konnten aber weder Hr. Harbordt noch Hr. Strecker eine krystallisirte Verbindung des Ammoniaks mit Rautenöl erhalten, und ersterer wies weiterhin nach, dass das Rautenöl ebensowohl bei der Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, als auch bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ liefert und eine kohlenstoffreichere Säure bei der Oxydation durchaus nicht erhalten wird. Ausserdem oxydiren sich die Aldehyde bekanntlich sehr leicht, während Hr. Harbordt das Oel mit Salpetersäure fast 8 Tage lang kochen musste, um vollständige Oxydation zu bewirken. Aus seinen Versuchen schliesst Hr. Harbordt, dass das gereinigte Rautenöl ein gemischtes Keton sei und ihm wahrscheinlich die Formel



zukomme, wonach es als Methyl-Caprinol oder als Nonyl-Methylketon zu bezeichnen wäre. Als solches wurde es seither auch in allen neueren Lehrbüchern, zuerst in jenem von Hrn. Strecker, in dessen **Laboratorium Hr. Harbordt** seine Versuche angestellt hatte, aufgeführt.

Ein vollgültiger Beweis für die Richtigkeit obiger Formel war jedoch durch die bisherigen Versuche nicht erbracht; ein solcher war erst geliefert, wenn es gelang das Rautenöl künstlich und synthetisch mittelst einer jener Methoden darzustellen, welche die HH. Freund, Williams und Friedel zur Synthese gewisser Ketone mit so schönem Erfolg in Anwendung brachten. Die Möglichkeit, diesen Weg zu betreten, war aber von der Beschaffung einer grösseren Menge Caprinsäure abhängig. Ein glücklicher Zufall brachte uns in den Besitz einer reichlichen Menge eines ausgezeichneten Rohmaterials für die Gewinnung der Caprinsäure, eines ungarischen Weinfuselöls, welches das hiesige Laboratorium der Güte des Hrn. Dr. Adolph Schmitt in Pesth verdankt. Einer von uns hat daraus ansehnliche Mengen Caprinsäure erhalten und sie und mehrere ihrer noch nicht näher bekannten Derivate zum Gegenstande eingehender Studien gemacht, deren Resultat er demnächst zu veröffentlichen gedenkt. Einen Theil der erhaltenen Caprinsäure benutzten wir aber zur experimentellen Prüfung der oben angeführten Formel des Rautenöls.

Wenn nämlich das gereinigte Rautenöl wirklich Methylcaprinol ist, oder dieses Keton als Hauptbestandtheil enthält, so konnte erwartet werden, dass man es bei der trockenen Destillation eines Gemenges gleicher Moleküle caprinsauren und essigsauren Kalkes erhalten werde nach Formelgleichung:



worin der Einfachheit des Ausdrucks halber Ca als einatomiges Metall angenommen ist.

Unsere Erwartung wurde nicht getäuscht. Es gelang uns auf diese Weise die Synthese des Rautenöls mit Leichtigkeit, wie sich aus der genauen Vergleichung des so synthetisch dargestellten Methylcaprinols mit dem sorgfältig gereinigten natürlichen Rautenöl in allen Punkten mit Sicherheit ergab.

Wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle vollkommen reinen caprinsauren und essigsauren Kalkes aus einer Retorte der Destillation unterwirft, so schmilzt die Mischung bald, bläht sich auf, schwärzt sich dann, und es geht zuerst eine acetonartige, eigentümlich riechende Flüssigkeit, später aber ein schon im Retortenhals erstarrendes Oel über. Durch fraktionirte Destillation des Uebergegangenen wurde erhalten:

1. Eine unter 200° übergehende Flüssigkeit,
2. Ein von 210—245° übergehendes Liquidum.
3. Ein erst über 300° siedender fester Körper (Caprinon).

Der von 210—245° siedende Theil, der grossentheils aus Methylcaprinol bestand, wurde zur weiteren Reinigung in die schwefligsaure Ammoniak-Doppelverbindung übergeführt, welche man sehr leicht erhält, wenn man in die mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Methylcaprinols schweflige Säure bis zur Sättigung einleitet. Die Lösung erwärmt sich dabei und beim Erkalten krystallisirt die Doppelverbindung in schönen perlmutterglänzenden weissen Blättchen aus.

Aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet, besitzt die Formel:



Wird diese Doppelverbindung in Wasser gelöst und mit kohlen-säurem Natron erwärmt, so scheidet sich alsbald das Methylcaprinol als farbloses, stark lichtbrechendes Oel an der Oberfläche ab. Mittelst einer Pipette abgehoben und sorgfältig entwässert geht es bei der Destillation zwischen 223—224° vollständig über. Sein specifisches Gewicht wurde bei 17,5° C. = 0,8295 gefunden.

Käufliches Rautenöl aus einer zuverlässigen Quelle bezogen, der Destillation unterworfen, liess unter 200° bei etwa 160—175° eine beträchtliche Menge Terpentingöl übergehen. Von 200°—245° C: dagegen ging ein Destillat über, welches ebenfalls im Wesentlichen aus Methylcaprinol bestand. In gleicher Weise wie bei obigem Destillate wurde es in die Ammoniak-Doppelverbindung übergeführt und daraus das Methylcaprinol dargestellt. Das specifische Gewicht des so erhaltenen Methylcaprinols betrug bei 18,7° C. 0,8281. Bei der Destillation ging es vollständig zwischen 224° bis 225°,5 über.

Die Analysen der schwefligsauren Doppelverbindungen des synthetisch dargestellten und des aus Rautenöl erhaltenen Methylcaprinols sowie die des daraus abgeschiedenen Methylcaprinols selbst lieferten mit den berechneten hinreichend übereinstimmende Werthe, wie nachstehende Zusammenstellungen zeigen:

Schwefligsaures Methylcaprinol-Ammoniak.

	berechnet	gefunden								
		synthetisch Jargestellt					aus Rautenöl.			
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
C ₁₁ : 132										
H ₂₈ : 28										
O ₅ : 80										
N ₁ : 14	4,89									
S ₁ : 32	11,19	11,10	11,50	11,18	11,32	11,27	11,12	11,49	11,48	10,92
	<u>286</u>									

	berechnet	Methylcaprinol				Mittel aus sämmtl. Best.	
		gefunden					
		I	II	III	IV		
C ₁₁ : 132	77,64	78,00	77,49	—	76,80	77,25	77,38
H ₂₂ 22	12,94	13,06	13,21	—	13,26	12,9 ^o	13,13
O . 5		synthetisch		aus nat. Rautenöl.			
	<u>170</u>						

149. C. Rammelsberg: Beiträge zur Kenntniss von Meteoriten.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Ich habe in der Sitzung vom 28. Februar d. J. versucht, der Gesellschaft in allgemeinen Zügen ein Bild unserer damaligen Kenntnisse von der mineralogisch-chemischen Natur der Meteoriten zu geben*) Alle bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass ihre Elementarbestandtheile zu den bekannten gehören, dass Eisen (Nickel, Kobalt), Magnesium, Calcium, Aluminium, Silicium und Sauerstoff die herrschenden, die Alkalimetalle, Chrom, Schwefel, Phosphor und einige andere dagegen untergeordnet sind. Es hat sich aber mit voller Sicherheit ergeben, dass diese Elemente ganz in derselben Art gruppiert, zu bestimmten Verbindungen vereinigt sind, wie in den Mineralien der Erde, ja die Krystallform und die Zusammensetzung beweisen, dass diese meteorischen Mineralien vollkommen identisch sind mit gewissen wichtigen Mineralien unserer älteren und jüngeren krystallinischen Gesteine.

Die eigentlichen Meteorsteine sind unseren Gebirgsarten vollkommen analoge Mineralgemenge, oder, bestimmter gesagt, Silikatgemenge; die Natur der Gemengtheile characterisirt die einzelnen Arten oder Gruppen ebensowohl, wie die einzelnen Gebirgsarten. Nur darf man nicht vergessen, dass jede Definition einer solchen Gruppe oder eines irdischen Gesteins deshalb scharfer Grenzen entbehrt, weil sie sich eben auf ein Gemenge bezieht und neben wesentlichen Gemengtheilen auch accessorische auftreten.

Es ist nur eine ganz beschränkte Zahl von Silicaten, welche an der Bildung der Erdmasse wesentlich Theil nehmen, d. h. welche so massenhaft für sich oder in Gemengen vorkommen, dass sie Gebirgsarten oder Gemengtheile von solchen heissen können. Die Gruppe des Feldspaths, der Glimmer, des Augits, der Olivin, allenfalls auch Granat und Turmalin, sind fast allein in den primären terrestrischen Silicatgesteinen vertreten.

In weit engeren Grenzen bewegt sich die petrographische Mannigfaltigkeit der Meteoriten, soweit sie bisher Gegenstand der Untersuchung gewesen sind. Kein Glied der Glimmergruppe, kein Granat,

*) Diese Berichte 1870, S. 168.