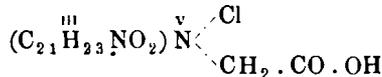
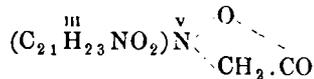


Aethylenoxydstrychnin sich unterscheidet. Ihre Constitution ist, so lange die des Strychnins nicht näher ermittelt ist, ebenfalls noch unbestimmt. Offenbar gehört sie zu der Klasse der noch wenig bekannten Basen, welche in freiem Zustande als Anhydride von Ammoniumbasen bezeichnet werden können, insofern der Stickstoff darin fünfwerthig auftritt und nicht dreiwertig, wie in den Ammoniakbasen. Es gehören hierher unter anderen die von A. W. Hofmann als dreifach äthylirtes Glyocol! bezeichnete Base und das Betaïn. Als Constitutionsformel der Base aus Strychnin kann man vorläufig annehmen, indem für Strychnin die Formel $(C_{21}H_{23}NO_2)N^{\text{III}}$ geschrieben wird:

für die Chlorverbindung der neuen Base:



und für die freie Base



Man könnte sie hiernach Glycolyl-Strychnin nennen.

Würzburg, 21. October 1871.

241. A. Franchimont und Th. Zincke: Ueber Hexylalkohol aus Heracleumoel.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 23. Octbr., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor zwei Jahren hat der Eine von uns *) auf Wöhler's Veranlassung eine Untersuchung des ätherischen Oels verschiedener Heracleumarten unternommen. Diese Untersuchung führte zur Entdeckung eines primären Octylalkohols, welcher in Verbindung mit Essigsäure und Capronsäure den wesentlichsten Bestandtheil des ätherischen Oels der einheimischen Species ausmacht. Derselbe Octylalkohol wurde neben einem andern Fettsäurealkohol auch in dem Oel der ausländischen Arten gefunden, doch war die zu Gebote stehende Menge Material eine zu geringe, um eine ausführliche Untersuchung zu gestatten, und aus diesem Grunde unterblieb auch eine Veröffentlichung der Resultate. Die Versuche hatten nur ergeben, dass der zweite Alkohol wahrscheinlich ein Hexylalkohol sei und machten daher eine Wiederholung mit grösseren Quantitäten sehr wünschenswerth.

Der Güte des Hrn. Hugo Müller verdanken wir die Möglichkeit, diese Arbeit wieder aufnehmen zu können. Derselbe hat uns eine

* Ann. Chem. Pharm. 152. 1. Zeitschr. Chem. 1869. 55.

ansehnliche Quantität (200 Grm.) des ätherischen Oels von *Heracleum giganteum*, welches in London dargestellt worden war, zur Verfügung gestellt. Bei der Untersuchung wurde der früher eingeschlagene Weg im Wesentlichen befolgt. Das Oel wurde zuerst fractionirt; nach einigen Destillationen zeigte es sich, dass der grösste Theil zwischen 200 und 210° kochte, doch gelang es nicht aus diesem Theil eine constant siedende Verbindung abzuscheiden. Bis 201° ging wenig über, dann aber stieg das Thermometer langsam bis 206°, wo fast Alles überdestillirt war.

Die Elementaranalyse bei verschiedenen Temperaturen aufgefangener Destillate gab übereinstimmende Zahlen; dieselben führten zu der Formel: $C_{10}H_{20}O_2$. Unter diesen Umständen blieb uns kein Zweifel, dass wir in der Fraction 201 bis 206° ein Gemenge von isomeren Fettsäureäthern unter Händen hatten, deren Siedepunkte, wenn auch annähernd gleich, doch nicht ganz dieselben waren. Dieses bestätigte sich denn auch bei der weiteren Untersuchung. Die Fraction 201 bis 206° wurde mit alkoholischem Kali verseift, der Weingeist möglichst abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und der sich abscheidende Alkohol abgehoben, mit Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Er trennte sich hierbei bald in zwei Haupttheile; der erstere, welcher bei 153 bis 155° (uncorrig.) kochte, besass die Zusammensetzung eines Hexylalkohols; der zweite vom Siedepunkt 187 bis 192° war der schon oben erwähnte Octylalkohol.

Der so erhaltene Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ stellt ein farbloses, öliges, mit Wasser nicht mischbares Liquidum dar. Der Geruch desselben gleicht dem des primären Octylalkohols, er ist durchdringend, angenehm aromatisch. Das specifische Gewicht beträgt 0.819 bei 23°. Der corrig. Siedepunkt liegt unter dem auf 0° reducirten Barometerstande von 752.46 Mm. bei 156.6° (die Correct. betrug 2.6°); befindet sich die Quecksilbersäule ganz im Dampf, so liegt der Kochpunkt unter demselben Druck bei 157 bis 58°. Bei der Oxydation liefert er eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt; er ist also ein primärer Alkohol. Aus dem Hexylalkohol haben wir das Jodid, das Acetat und das Capronat dargestellt.

Das Hexyljodid $C_6H_{13}J$, auf gewöhnliche Weise mit Jod und rothem Phosphor dargestellt, bildet ein farbloses, am Liebt röthlich werdendes Liquidum von schwachem Geruch. In Wasser ist es unlöslich, mit Alkohol, Aether etc. mischbar. Das spec. Gewicht bei 17.5° = 1.4115. Siedep. corrig. 179.5° bei 751.6 Mm. Druck (auf 0° red.). Die Correction betrug 3.5°.

Das Hexylacetat $C_6H_{13} \cdot (C_2H_3O) O$ wurde aus dem Jodid durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat dargestellt. Dasselbe bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von angeneh-

mem Obstgeruch, besitzt bei 17.5° das spec. Gewicht 0.889 und siedet unter dem auf 0° reducirten Druck von 760 Mm. bei 168.7° , wobei die Correction 3.7° betrug; befindet sich das Thermometer ganz im Dampf, so liegt der Siedepunkt bei 169 bis 170° .

Das Hexylcapronat $C_6H_{13}(C_6H_{11}O)O$ wurde als Nebenproduct bei der später zu erwähnenden Oxydation des Hexylalkohols gewonnen. Oelige, fast geruchlose Flüssigkeit. Spec. Gew. bei $17.5^{\circ} = 0.865$. Corrig. Siedep. unter 761.17 Mm. Druck (auf 0° reducirt) 245.6° , wobei die Correction 8.6° betrug.

Die bei 201 bis 206° siedenden Antheile des ätherischen Oeles, welche der Formel $C_{10}H_{20}O_2$ entsprechen, enthalten Hexyl- und Octylalkohol; die mit diesen Alkoholen verbundenen Säuren können demnach nur Essigsäure und Buttersäure sein. In Betreff der letzteren würde es sich dann allerdings noch darum handeln, ob dieselbe normale Buttersäure oder Isobuttersäure sei. Um dieses zu entscheiden, wurde die Buttersäure in reinem Zustande dargestellt; ihre Trennung von der Essigsäure, welche durch das Silbersalz nachgewiesen wurde, ist nicht ganz leicht, gelingt jedoch bei wiederholter fractionirter Sättigung und darauf folgender Destillation. Die erhaltene Buttersäure hatte den Siedepunkt 157 bis 59° (uncorr.) und gab ein Kalksalz, das in heissem Wasser schwerer löslich war, als in kaltem; sie war also gewöhnliche Buttersäure.

Die zunächst zu entscheidende Frage war die: ist der hier beschriebene Hexylalkohol identisch mit schon bekannten oder ist er ein neuer, bis jetzt noch nicht dargestellter? Von den bekannten Hexylalkoholen können natürlich nur die primären in Betracht kommen, von denen, wie es scheint, bislang nur zwei dargestellt worden sind. Einen erhielt Pelouze und Cahours*) aus dem Hexylwasserstoff des Petroleums, später wurde er nochmals von Schorlemmer**) dargestellt. Nach Pelouze und Cahours siedet dieser Alkohol bei 150° , das Acetat bei 145° (wohl ein Druckfehler), das Jodid bei 172 bis 175° ; nach Schorlemmer noch der Alkohol bei 150 bis 155° , das Acetat bei 160 bis 170° . Ein zweiter primärer Hexylalkohol ist von Rossi***) aus Capronsäure (aus Amylcyamid bereitet) dargestellt. Nach Rossi soll er identisch mit dem Petroleumalkohol sein.

Somit will es scheinen, dass unser Hexylalkohol ein neuer ist, seines hohen Siedepunktes wegen (19 bis 20° höher als Lieben's normaler Amylalkohol) sind wir geneigt, ihn für den normalen zu halten, können jedoch mit Bestimmtheit hierüber noch Nichts entscheiden. Es würde nöthig sein, einerseits eine genaue Vergleichung der durch Oxydation entstehenden Säure mit Lieben's normaler Capron-

*) Ann. Chem. Pharm. 124. 289.

**) Schorlemmer, diese Ber. 1870. 615.

***) Rossi, Ann. Chem. Pharm. 133, 176.

säure vorzunehmen, anderseits den entsprechenden Kohlenwasserstoff darzustellen und mit dem Dipropyl zu vergleichen. Die Säure haben wir in genügender Menge erhalten und einige Verbindungen derselben dargestellt, müssen aber die weiteren Angaben Lieben's abwarten; wir können jedoch mittheilen, dass die Siedepunkte beider Säuren ziemlich genau übereinstimmen. Wir fanden bei 761.17 Mm. Druck auf 0° reducirt den Siedepunkt bei 204.5 bis 205°, Lieben denselben Siedepunkt bei 738.5 Mm. Druck. Wir werden später auf diesen Gegenstand zurückkommen und beabsichtigen noch, Capronsäuren andern Ursprungs ebenfalls einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen.

242. H. Vogel: Untersuchungen über das unsichtbare photographische Bild.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Bilder, welche auf Jodsilberplatten in der Camera obscura erzeugt werden, sind bekanntlich anfangs unsichtbar und werden erst sichtbar durch Quecksilberdämpfe oder durch einen Silberniederschlag *in statu nascendi*, indem man die Platte in eine frische Mischung von Eisenvitriol und Silbernitrat legt. In beiden Fällen schlägt sich das Metall (feinzertheiltes Ag oder Hg) auf den Stellen nieder, die vom Lichte getroffen worden sind, indem das Jodsilber durch die Belichtung die Fähigkeit erlangt, Silbertheilchen und Quecksilbertheilchen anzuziehen und festzuhalten. Man nennt diesen secundären Process den Entwicklungsprocess.

Jodsilber, welches mit Ueberschuss von Jodkalium gefällt ist, ist lichtunempfindlich (Schnauss) oder doch sehr wenig lichtempfindlich (Lea). Das mit Ueberschuss von Silbersalz gefällte Jodsilber ist dagegen höchst lichtempfindlich.

Lichtunempfindliches Jodsilber wird durch Benetzen mit Silberlösung sofort lichtempfindlich, ebenso wirken Tannin, Pyrogallussäure, Gallussäure (Poitevin), Blutlaugensalz (Hunt). 1865 erkannte ich, dass diese Lichtempfindlichmacher oder Sensibilisatoren alle eine gemeinsame Eigenschaft haben: sie binden sehr energisch freies Jod, und wies ich nach, dass alle andern jodbindenden Körper, welche keine Zersetzung auf Jodsilber an sich ausüben, die Veränderung des Jodsilbers im Lichte ebenfalls sehr energisch befördern. Dadurch wurde es wahrscheinlich, dass Jodsilber sich analog dem chromsauren Kali verhält, d. h. dass es nur lichtempfindlich ist bei Gegenwart eines Körpers, der sich mit einem der bei der Belichtung freiwerdenden Bestandtheile verbindet. Danach geht bei der Belichtung eine Reduction des Jodsilbers vor sich, indem sich ein Silberjodür bildet und