

schaft ist aber die blaue Fluorescenzerscheinung, welche seine Lösungen zeigen, besonders die schwefelsaure Lösung, ähnlich der einer Lösung von schwefelsaurem Chinin. Wir bezeichneten diesen Körper als animalisches Chinoidin.

Es ist uns damals nicht gelungen, wägbare Mengen reiner Substanz darzustellen. Um aber einigen Anhalt zu geben, will ich hier bemerken, dass wir aus 3 Pfd. Schafsleber 3 Grm. einer Lösung erhielten, in welcher, nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure, die Intensität der Fluorescenz etwa der einer gleich stark angesäuerten Lösung von 0.2 Grm. schwefelsaurem Chinin per Liter gleich kam. Dieselbe Lösung gab deutliche Niederschläge mit den oben angeführten Reagentien.

Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass ich ebenfalls der Meinung bin, dass die normale Gegenwart eines alkaloidartigen Körpers in allen Organen u. s. w. des menschlichen Körpers, bei gerichtlich chemischen Untersuchungen auf Alkaloide zur grössten Vorsicht mahnt.

Westminster Hospital. London, 5. Nov. 1874.

430. M. Grodzki und G. Kraemer: Mittheilungen über rohen und reinen Holzgeist.

(Vorgetragen von G. Kraemer in der Sitzung vom 26. October 1874.)

Der rohe Holzgeist ist schon häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, die sich jedoch in den meisten Fällen auf die niedrig siedenden Componenten desselben erstreckten. Von den drei, als wesentliche Bestandtheile des Holzgeistes erkannten Körpern:

Aceton,
Methylacetat,
Methylalkohol

sind Aceton und Methylacetat indirecte Produkte. Das Aceton entstammt der Essigsäure, das Methylacetat der Einwirkung der Essigsäure auf den Methylalkohol beim Aufarbeiten des rohen Holzessigs. Aus diesem Grunde erklärt sich, dass die Mengenverhältnisse der drei genannten Körper so ausserordentlich wechseln. Schnelleres oder langsames Verkohlen des Holzes, mehr oder minder hohe Temperatur der Leitungsröhren nach der Kühlschlange werden den Gehalt an Aceton in dem Holzgeist erheblich beeinflussen. Wir haben Schwankungen von 20 pCt. und mehr constatirt. Begreiflicher Weise hat man in dem rohen Holzgeist noch Zersetzungs- resp. Condensationsprodukte des Acetons zu erwarten. Voelkel¹⁾ hat schon unter dem Namen Xylitnaphta und Xylitöl Körper beschrieben, die als nichts anderes

¹⁾ Voelkel, Ann. Chem. Pharm. 80, S. 30.

als Mesityloxyd und Phoron in unreinem Zustande anzusehen sind. Beim Aufarbeiten dieser Nachprodukte des Holzgeistes erhält man von diesen Körpern nicht unbedeutende Mengen, die wir gern zu einem eingehenderen Studium zur Verfügung stellen würden.

Ein Körper, der einen constanten Bestandtheil des rohen Holzgeistes ausmacht, scheint bis jetzt der Aufmerksamkeit aller Forscher, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, entgangen zu sein. Behandelt man die bei 80—100° siedenden Antheile eines Holzgeistes mit Jod und Phosphor, so erkennt man leicht, dass sich in derselben Körper alkoholischer Natur befinden. Sobald man eine solche Fraction sorgfältig trocknet durch wiederholtes Abdestilliren über frisch geglühte Pottasche, gelingt es auch, den fraglichen Alkohol, der sich durch seinen penetranten Geruch sogleich verräth, als solchen abzuscheiden. Dieser Alkohol ist nichts anderes als Allylalkohol mit allen seinen von Tollens¹⁾ beschriebenen Eigenschaften. Wir haben das Chlorid, das Jodid und das Senföl daraus dargestellt, deren Siedepunkte durchaus für die Identität mit den schon bekannten Verbindungen sprechen. Ein von dem natürlichen Senföl etwas abweichender Geruch, verbunden mit einer weit heftigeren Einwirkung der Schwefelsäure auf das künstliche Senföl, können uns zunächst nur bestimmen, in demselben noch geringe Verunreinigungen anzunehmen, umso mehr als auch das aus dem Senföl dargestellte Thiosinnamin keine hervorragenden Unterschiede erkennen lässt; der Schmelzpunkt desselben wurde bei 70—72° gefunden.

Das Vorkommen des Allylalkohols im Holzgeist ist insofern eine interessante Thatsache als sich wohl kaum eine andere Abstammung desselben annehmen lässt, als die von dem Aceton. Wir würden dann wieder vor einer der Umlagerungen im Molekül stehen, wie sie die letzten Jahre uns schon häufiger kennen gelehrt haben²⁾.

Die Menge des in dem Holzgeist enthaltenen Allylalkohols ist gegenüber der der übrigen Componenten sehr gering.

1) Voelkel, Ann. Chem. Pharm. 80, S. 30.

2) Zu der Zeit, wo von unserer Seite die Natur der hochsiedenden Produkte des Holzgeistes so gut wie festgestellt war, hatte G. Kraemer Gelegenheit, im mündlichen Gespräch mit Hrn. G. Krell, der als technisch chemischer Leiter der Harzer Werke zu Rübeland und Zorge ein weites Feld für solche Studien hat, unsere Beobachtung mitzuthemen. Es zeigte sich sehr bald, dass Hr. Krell, der sich dabei der Mitarbeiterschaft des Hrn. Dr. Aronheim zu erfreuen gehabt hatte, nicht allein schon zu ähnlichen Resultaten gelangt war, sondern dass Hr. Aronheim eine Reihe von Versuchen zum Abschluss gebracht hatte, die über die fragliche Natur des Alkohols keinen Zweifel übrig liess. Es gebührt also die Priorität der Entdeckung des Allylalkohols im Holzgeist den beiden genannten Herren. Nach der im vorigen Heft befindlichen Publication des Dr. Aronheim ist anzunehmen, dass derselbe dem interessanten Funde noch weitere eingehende Studien widmen will, wir halten es daher für angezeigt, einstweilen unsere eigenen Untersuchungen nicht fortzusetzen.

50,000 Pfd. Holzgeist von durchschnittlich 94—95 pCt. Tralles, der also einer gewissen Reinigung schon unterworfen worden war, lieferten uns von einer schon fast trockenen Fraction, von 80—100° siedend, ca. 100 Pfd., wovon also sicher die Hälfte als reiner Allylalkohol betrachtet werden kann. Die mir von Hrn. Krell mitgetheilten Zahlen sprechen dafür, dass in dem ganz rohen Holzgeist ein etwas grösserer Gehalt davon anzunehmen ist, doch dürfte derselbe 0.2 pCt. kaum übersteigen. Da den früheren Forschern nicht so enorme Quantitäten an Rohmaterial zur Verfügung standen, als dies heute der Fall wäre, so begreift es sich, warum der Allylalkohol bisher unbemerkt geblieben ist.

Was die Bestimmung der einzelnen Componenten im Holzgeist anlangt, so ist bekanntlich Hr. Krell in diesen Berichten¹⁾ mit einer sehr brauchbaren Methode an die Oeffentlichkeit getreten. Bei der grossen Wichtigkeit der Sache hielten wir es für nicht überflüssig, die von ihm gemachten Angaben noch einmal einer scharfen Controlle zu unterwerfen. Ganz besonders kam es uns darauf an, die der Berechnung des Gehalts an Methylalkohol zu Grunde gelegte Zahl von 7.19, die von der Theorie 7.8 nicht unerheblich abweicht, zu verificiren.

Da Hr. Krell ausserdem die Frage, wie sich Gemische von Aceton, Holzgeist und Methylacetat seiner Methode gegenüber verhalten, offen gelassen hatte, so haben wir dieselbe gleich mit zu beantworten gesucht. Wir gingen bei den analytischen Bestimmungen von ganz reinen Körpern aus.

Der Methylalkohol wurde aus dem Benzoat und dem Oxalat dargestellt, und zwar wurden die Aether in dem einen Falle mit verdünntem Natron, in dem andern mit Ammoniak zersetzt. Die Zersetzung mit Natron ist, sobald man mit grösseren Mengen arbeitet, langwierig, wir brauchten zu 5 Pfd. Methylbenzoat wiederholt 2 bis 3 Tage. Das Abdestilliren des Alkohols vom benzoesauren Natron führt zu bedeutenden Verlusten, wenn man dasselbe nicht möglichst lange fortsetzt. Am besten arbeitet man in einem Glycerinbade und giesst noch einmal Wasser nach. Der dann allerdings sehr verdünnte Alkohol kann durch Destillation mit Kochsalz zum Trocknen mit Pottasche vorbereitet werden. Von dem Oxalat erhält man immer ammoniakhaltigen Methylalkohol, welches letztere sich aber durch erneutes Destilliren über etwas Methyloxalat entfernen lässt. Wir haben vorgezogen, den Methylalkohol nach dem gänzlichen Trocknen mit geglühter Pottasche wiederholt über Aetzbaryt zu destilliren, obwohl uns bekannt war, dass derselbe damit eine sich nicht bei 100° zersetzende Verbindung bildet. Wir scheuten nicht die dadurch herbeigeführten grossen Verluste an trockenem Alkohol, weil es uns nur

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 1310.

darauf ankam, über ein durchaus zuverlässiges Präparat verfügen zu können. Der so gewonnene Methylalkohol hatte ein specifisches Gewicht von 0.7997 bei 15°, also übereinstimmend mit der von Delffs, aber bei 16°, gefundenen Zahl.

Eine Flüssigkeitsmenge von ca. 200 Gramm siedete von 65.75° bis 66.25° eines Geisler'schen Normalthermometers, dessen Quecksilbersäule von 30° ab ausserhalb des Siederohres lag.

Das Aceton wurde aus der Natriumbisulfit-Verbindung mittelst Soda abgeschieden. Nach gänzlichem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium fanden wir:

ein spec. Gewicht von 0.7998 bei 15°,
während der Siedepunkt unter gleichen Bedingungen wie beim Methylalkohol innerhalb 55.3 — 56.6° liegend gefunden wurde.

Das Methylacetat endlich wurde aus reinem Methylalkohol mittelst Salzsäure und Essigsäure erhalten.

Das spec. Gewicht desselben war 0.940,
der Siedepunkt 56° — 58°.

Bei den zahlreichen Bestimmungen, die wir mit diesen Körpern angestellt haben, stellte sich heraus, dass die Krell'sche Methode bei weitem zuverlässiger wird, wenn man eine kleine Modification anbringt. Von der Erfahrung ausgehend, dass ein Jodid sich am besten bildet, wenn Wasser zugegen ist, wandten wir nicht Jodphosphor allein an, sondern setzten Jodwasserstoffsäure hinzu. Am besten bewährte sich, anstatt 30 Gr. nur 15 Gr. PI_2 zu nehmen und nach dem Eintropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit 5 CC. einer Lösung von 1 Theil Jod in 1 Theil Jodwasserstoffsäure von 1.7 zu fließen zu lassen. Nach kurzem Digeriren am aufsteigenden Kühler wurde dann abdestillirt.

Es wurden jedes Mal fünf Cubikcentimeter Flüssigkeit in Arbeit genommen und im Mittel an Jodmethyl erhalten:

Methylalkohol	7.2 CC.,	berechnet 7.8
Gleiche Volumina von Methylalcohol und Wasser	3.6 CC.,	- 3.9
Aceton	— CC.,	- —
Gleiche Volumina von Aceton und Methylalkohol	3.9 CC.,	- 3.9
Methylacetat	3.6 CC.,	- 3.9

Diese Zahlen ergeben:

- I. Dass die gefundene Menge Jodmethyl von der Theorie um 0.6 CC. abweicht.
- II. Dass ein Gemisch von Wasser und Methylalkohol verhältnissmässig dieselbe Abweichung zeigt.
- III. Dass ein Gemisch von Aceton und Methylkalohol scheinbar eine höhere Zahl giebt.

IV. Dass Methylacetat seinem Gehalt an Methylalkohol nach Jodmethyl liefert, wenn auch wiederum von der Theorie wie bei reinem Methylalkohol abweichend.

Der Grund der höhern Ausbeute von dem Aceton haltigen Gemisch ist in dem Umstand zu suchen, dass nicht alles Aceton in das Wasser übergeht, sondern ein Theil vom Jodmethyl zurückgehalten wird und dessen Volumen vergrößert. Experimentell wurde diese Annahme durch die Thatsache bestätigt, dass 5 CC. Jodmethyl vom spec. Gewicht 2.2678 mit 5 CC. Aceton und 10 CC. Wasser geschüttelt 6.9 CC. Jodmethyl zeigten, somit also ein bedeutender Theil des Acetons in das Jodmethyl übergegangen war.

Dass die Ausbeute an Jodmethyl bei den Methylalkoholbestimmungen von der Theorie so erheblich abweicht, liegt wohl an zweierlei Umständen. Zunächst bleibt bei dem Versuch das Kölbchen mit Jodmethyldampf gefüllt, somit findet also ein gewisser Verlust statt. Dass dieser selbst bei so approximativen Messbestimmungen in's Gewicht fällt, zeigt ein weiterer Versuch, den wir angestellt haben. Das von uns gewöhnlich benutzte Kölbchen hatte einen Inhalt von 30 CC. Als wir dasselbe durch ein Kölbchen von 130 CC. ersetzen, erhielten wir 0.2 CC. weniger Jodmethyl. Nach der Rechnung beträgt das Gewicht von 100 CC. Jodmethyldampf = 0.4622, einem Volumen flüssigen Jodmethyls von 0.204 CC. entsprechend. Von grösserem Einfluss wird noch sein, dass wahrscheinlich gewisse Mengen der Methylverbindung als Methylphosphorsäure zurückgehalten werden.

Da es sich in der Praxis immer nur um vergleichende Bestimmungen handelt, so wird man gleichwohl die von Krell gefundene Zahl von 7.19 resp. 7.2 den Berechnungen zu Grunde legen können. Zu beachten bleibt dann also nur:

- I. Dass ein Aceton-haltiger Holzgeist höhere Zahlen giebt und zwar um so höher, als der Holzgeist reicher daran ist.
- II. Dass die Wahl des Gefässes nicht ohne Einfluss ist und man also gut thut, demselben möglichst kleine Dimensionen zu geben.

Wir haben versucht, die Verluste an Jodmethyldampf, sowie auch die vermuthete Bildung von Methylphosphorsäure dadurch zu vermeiden, dass wir zur Ueberführung des Alkohols in Jodmethyl gasförmige Jodwasserstoffsäure anwandten. Der dazu benutzte Apparat ist folgender:

Aus einer kleinen tubulirten Retorte wird nach der in diesem Heft beschriebenen Methode ein gleichmässiger Strom Jodwasserstoff entwickelt. Das Gas tritt durch ein im rechten Winkel gebogenes Rohr, dessen langer Schenkel zu zwei Kugeln aufgeblasen ist, in einen ca. 20 CC. fassenden Cylinder, der mit 5 CC. des zu untersuchenden Alkohols beschickt ist. Die Kugeln dienen natürlich nur dazu, das

Zurücksteigen der Flüssigkeit in den HJ-Apparat zu verhindern. Der Cylinder ist mittelst Kautschukrings an dem kurzen Schenkel eines T-Stücks von weitem Glasrohr befestigt. Durch denselben Schenkel wird auch das gebogene Rohr in den Cylinder geführt. Der lange Schenkel des T-Stücks, der gleich als Kühlröhre dient und daher von einem Wassermantel umgeben ist, erlaubt den Rückfluss des beim Eintreten von HJ sich erwärmenden Alkohols. Das Kühlrohr ist an dem aufgerichteten Ende mit einem Knierohr versehen, welches die am Schluss der Operation entweichenden Dämpfe auf die Oberfläche einer geringen Menge vorgelegten Wassers führt, das sich in dem zum Messen des Jodmethyls dienenden graduirten Rohr befindet.

Man führt das HJ-Gas im langsamen Strom dem Alkohol zu und unterbricht die Operation, sobald in dem als Vorlage dienenden Messrohr Spuren von dem entweichenden Jodwasserstoff mitgerissenen Jodmethyls bemerkbar werden.

Der zwischen dem Gasentwicklungsapparat und Cylinder eingeschaltete Hahn wird geschlossen, der Cylinder von dem T-Stück abgezogen und die aus Jodmethyl und Jodwasserstoffsäure bestehende Flüssigkeit mittelst Hebers in das Messrohr übertragen. Nach dem Auffüllen desselben bis zur Marke wird umgeschüttelt und das erhaltene Volumen Jodmethyl bei 15° abgelesen. Wider Erwarten werden bei dieser Methode höhere Zahlen nicht erhalten. Im Gegentheil sind wir bis jetzt mit reinem Methylalkohol noch immer etwas hinter der Zahl 7.2 zurückgeblieben, wir erhielten 7.0. Die neben dem Jodmethyl sich bildende Jodwasserstoffsäure löst nämlich, wie wir nachgewiesen, etwas Jodmethyl auf. Weiterhin scheint die Umbildung des Methylalkohols in Jodmethyl ein gewisses Maximum nicht zu überschreiten. Im Uebrigen haben wir uns aber überzeugt, dass die erhaltenen Resultate sehr gut unter einander stimmen, dass die Methode also für gewisse Fälle sehr brauchbar ist. Da man an einen Entwickler, wie dies bei uns auch thatsächlich geschieht, mehrere Auffangsapparate hängen kann, der ganze Apparat auch sehr wenig Aufmerksamkeit erfordert, so eignet sich die Methode ganz besonders da, wo zahlreiche Bestimmungen auszuführen sind. Man kann ohne Schwierigkeit und ohne viel Handarbeit, da ja an dem ganzen Apparat immer nur der Cylinder zu wechseln ist, an einem Tage 10 Bestimmungen machen. Handelt es sich um einzelne Bestimmungen, so wird man der Krell'schen Methode, zumal mit der oben erwähnten Modification, den Vorzug geben müssen.