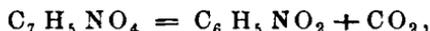


In einer vorigen Notiz¹⁾ theilten wir mit, dass die durch Oxydation des Chinolins erhaltene Dicarboxypyridinsäure sich vor dem Schmelzen zersetzt, und wiesen darauf hin, dass vielleicht dabei Nicotinsäure entstehe; es liegt nämlich der Schmelzpunkt der ersteren Säure bei 222—225⁰, während die zweite bei 225—227⁰ schmilzt. Diese Vermuthung hat sich bestätigt; am zweckmässigsten wird die Dicarboxsäure einige Zeit auf 150—160⁰ erhitzt; es entweicht Kohlensäure, deren Menge, einem besonders angestellten quantitativen Versuch zufolge, fast genau in Uebereinstimmung ist mit der von der Gleichung



verlangten.

Die Substanz färbte sich dabei kaum, wenn man nicht höher als auf die angegebene Temperatur erhitzt. Beim nachherigen Lösen in Wasser bleiben geringe Mengen von Kohle zurück.

Die entstandene Säure ist Nicotinsäure, der nur Spuren von niedriger schmelzenden Substanzen beigemischt sind. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 225—227⁰ und giebt bei der Analyse die für die Nicotinsäure geforderten Zahlen. Ihre Identität mit dieser wurde ferner durch die Untersuchung der schön krystallisirenden Kalksalze und Platindoppelsalze bestätigt; unsere Resultate stimmen vollkommen mit denen überein, welche Laiblin²⁾ bei den betreffenden Salzen der Nicotinsäure erhalten hat.

Zum Schluss sei bemerkt, dass mit der Auffindung der Pyrocinchomeronsäure die drei nach der Körner'schen Pyridinformel möglichen Monocarboxypyridinsäuren bekannt sind, da ausser der Nicotinsäure noch die Picolinsäure³⁾ als solche erkannt ist.

Rotterdam/Amsterdam, im Januar 1880.

18. H. Weidel und G. L. Ciamician: Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

(Eingegangen am 12. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

II. Die nicht basischen Bestandtheile.

(Der k. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 9. October 1879, im Auszuge mitgetheilt von den Verfassern.)

Th. Anderson⁴⁾ hat in einer Reihe von Abhandlungen die Resultate seiner Untersuchungen über die basischen Bestandtheile des sogenannten animalischen Theers veröffentlicht. Trotzdem er diesen

¹⁾ Diese Berichte XII, 747.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 129.

³⁾ Weidel, diese Berichte XII, 1989.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 70. 32, 84. 44, 94. 358, 105. 385, 153. 270.

Theil so erschöpfend behandelt, so theilt er über die Hauptmasse des Theers, welche nicht basische Eigenschaften besitzt, doch nur äusserst wenig mit.

Die Resultate der folgenden Untersuchung werden zeigen, dass die nicht basischen Bestandtheile des Thieröls nur zum Theil in der von Anderson vermutheten Weise zusammengesetzt sind.

Als Material für unsere Untersuchung diente Knochentheer, welcher mehrmals umdestillirt, hierauf mit Säuren und dann mit Wasser ausgeschüttelt war, aus welchem also alle Basen vollständig entfernt und der, wie schon anderen Ortes¹⁾ erwähnt wurde, in drei Fractionen getheilt war, es sind folgende:

- I. von 98° bis 150°,
- II. von 150° bis 220°,
- III. von 220° bis über 360°.

Untersuchung der Fraction I.

Zunächst beabsichtigten wir eine Trennung der einzelnen Individuen durch Fractioniren zu erzielen, allein sowohl diese, als auch die Partien II. und III. erwiesen sich als unentwirrbare Gemische.

Wir wollen die einzelnen Versuche, die wir anstellen mussten, um einen Weg zu finden, nicht erst ausführlich beschreiben, sondern gleich das Verfahren angeben, nach welchem es uns gelungen ist, einzelne Verbindungen aus dem Theer theils zu isoliren, theils die Existenz derselben aus deren Umwandlungsprodukten ausser Zweifel zu stellen.

Jede der drei Fractionen wurde nochmals destillirt, hierauf mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, dann mit Aetzkali, bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht und endlich der Rest durch Fractioniren getrennt.

Die Fraction I. gab beim Ausschütteln mit Aetzlauge an dieselbe nichts ab, weswegen wir dieselbe sofort mit gepulvertem Kalihydrat anhaltend im Sieden erhielten. (Diese Operation führten wir in einer circa 15 l fassenden kupfernen Retorte aus.) Hierbei entweichen Ströme von Ammoniak. Nach mehreren Stunden mässigt sich die Entwicklung des Gases und der Retorteninhalt erstarrt beim Abkühlen zu einer weichen, von Krystallen durchsetzten Masse, welche zum Theil in Wasser sehr leicht löslich ist und dadurch von dem unangegriffenen Oele getrennt werden kann, das man mittelst gespannter Wasserdämpfe von der Kaliverbindung (A) abdestillirt.

Man erhält nun ein schon viel weniger luft- und lichtempfindliches Oel, welches von der wässrigen Flüssigkeit (B) getrennt und nach dem Trocknen mit neuen Mengen Aetzkali gekocht wird.

¹⁾ Akad. Ber. 1879, Maiheft. Diese Berichte XII, 1989.

Diese Operationen, bei welchen immer neue Mengen von (A) und (B) gewonnen werden, müssen so lange als noch Ammoniak gebildet wird, wiederholt werden. Bei der letzten Destillation mit Wasserdampf endlich erhält man ein nur wenig gefärbtes, öliges Destillat (C), welches nach dem sorgfältigen Trocknen durch Fractionirung in einen von 110° bis 130° übergehenden Theil (D) und in einen zwischen 130° bis 180° siedenden Theil (E) getrennt wird.

Die wässrige Lösung der Kaliverbindungen (A) wird von geringen Mengen ausgeschiedener, harziger, schmieriger Produkte durch Filtration befreit und hierauf durch Abdampfen concentrirt. Da Aether der Flüssigkeit nichts entzieht, so übersättigt man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure. Es scheidet sich hierdurch ein noch sehr dunkel gefärbtes Oel ab, das den penetranten Geruch der niederen Fettsäuren besitzt. Man trennt dasselbe von der wässrigen Flüssigkeit und reinigt es durch Destillation mit Wasserdämpfen. Dieses Oel ist ein Gemenge von fetten Säuren, deren Trennung am besten mit Hilfe der Aethyläther gelingt.

Zu diesem Ende fügten wir zu einem Gemische aus gleichen Theilen Säure und absolutem Alkohol, in der von Lieben und Rossi¹⁾ angegebenen Weise, das halbe Gewicht concentrirter Schwefelsäure hinzu und unterwarfen die abgeschiedenen entsäuerten Aether der fractionirten Destillation. Nach oftmaliger systematischer Wiederholung dieser Operation erhielten wir folgende constante Siedepunkte: 98° , 121° , 144° und 160° .

Die Menge des zwischen 98° und 100° übergehenden Antheils war trotz der grossen Menge von Material, welches wir in Arbeit nahmen, ausserordentlich gering. Siedepunkt, sowie die physikalischen Eigenschaften lassen es aber sicher erscheinen, dass diese Fraction Propionsäureaethyläther ist.

Die bei 121° constant siedende Flüssigkeit gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_4H_7(C_2H_5)O_2$ übereinstimmen.

In 100 Theilen	$C_4H_7(C_2H_5)O_2$
C 61.95	62.07
H 10.51	10.34.

Ein Theil dieses Aethers wurde in geschlossenen Flaschen verseift; die abgeschiedene Säure hatte nach dem Trocknen den Siedepunkt 163° , welcher dem der normalen Buttersäure²⁾ entspricht.

Zum Ueberflusse haben wir das Kalksalz dargestellt, welches beim

1) Ann. Chem. Pharm. 159, 76.

2) Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. 158, 137.

Trocknen ein Molekül Wasser verliert. (Isobuttersaurer Kalk giebt drei Moleküle Wasser ab.)

In 100 Theilen:	$(C_4H_7O_2)_2Ca + OH_2$
OH ₂ 7.63	7.75.

Die Kalkbestimmung ergab:

In 100 Theilen:	$(C_4H_7O_2)_2Ca$
Ca 18.67	18.70.

Der bei 144.6° siedende Antheil gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	$C_5H_9(C_2H_5)O_2$
C	64.43	64.57	64.61
H	10.86	10.89	10.78.

Die aus dem Aether dargestellte Säure besass den Siedepunkt 184°¹⁾, welcher zusammengehalten mit dem Siedepunkt des Aethers²⁾ 144° die Identität derselben mit normaler Valeriansäure beweist, was auch durch die Analyse des Kalksalzes bestätigt wurde.

	$(C_5H_9O_2)_2Ca + OH_2$
OH ₂ 7.06	7.02.
In 100 Theilen:	$(C_5H_9O_2)_2Ca$.
Ca 16.49	16.53.

Der bei 160° constant siedende Aether wurde nach Analyse und Dampfdichte³⁾ als Capronsäureäther erkannt.

In 100 Theilen:	$C_6H_{11}(C_2H_5)O_2$
C 66.39	66.66
H 11.15	11.11.
Dampfdichte:	$C_6H_{11}(C_2H_5)O_2$
72.5.	72.0.

Die aus dem Aether abgeschiedene Säure ging bei 196° über und lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit den für die Formel $C_6H_{12}O_2$ berechneten vollkommen übereinstimmen.

In 100 Theilen:	$C_6H_{12}O_2$
C 61.89	62.06
H 10.47	10.36.

Da Aether und Säure die richtigen Siedepunkte besitzen, so ist nicht zu zweifeln, dass diese Substanz mit Isocapronsäure identisch ist.

Ein kleiner Rest der Aether ging über 160° über. Er wurde mit den später zu beschreibenden Aethern der Rohfraction II. vereint.

¹⁾ Lieben und Rossi fanden für diese Säure den Siedepunkt 184° (Ann. Chem. Pharm. 159, 58).

²⁾ Lieben und Rossi fanden für diesen Aether den Siedepunkt 144.6° (ebendasselbst 165, 117).

³⁾ Die Dampfdichtebestimmungen wurden nach der von Goldschmiedt und Ciamician angegebenen Methode ausgeführt (Akad. Ber. 1875, Märzheft).

Die bereits beschriebenen wie die noch zu erwähnenden Säuren der Fraction II. und III. sind im Knochenöl nicht als solche vorhanden, sondern gehen erst durch die Einwirkung des Aetzkalis hervor, wobei ausser Ammoniak keine weiteren Zersetzungsprodukte gebildet werden. Es ist daher die schon von Anderson ausgesprochene Annahme, dass im Knochenöl die Nitrile der Fettsäuren enthalten seien, wohl gerechtfertigt.

Die wässrige, mit (B) bezeichnete Flüssigkeit enthält eine geringe Quantität einer krystallisirbaren Substanz, die derselben mittelst Aether entzogen werden konnte. Nach dem Abdestilliren hinterblieb die Verbindung anfänglich flüssig, erstarrte aber nach kurzer Zeit. Die Reinigung gelingt durch öfteres Umsublimiren im Wasserstoffstrom, wobei weisse, perlmutterglänzende, benzoësäureartige Blättchen erhalten wurden, die einen schwachen, schweissartigen Geruch besitzen. Dieser Körper ist in kaltem und warmem Wasser, sowie Aether und Alkohol leicht löslich. Er schmilzt bei 114—116°.

Die Analysen, die physikalischen Eigenschaften und die Zersetzungsprodukte sprechen dafür, dass die Substanz Valeramid ist.

Zum Vergleiche haben wir aus einer kleinen Quantität des normalen Valeriansäureäthyläthers das Valeramid nach der Vorschrift von Dumas ¹⁾ dargestellt und haben dasselbe, abgesehen von einer kleinen Differenz im Schmelzpunkte, in jeder Beziehung identisch mit diesem gefunden.

Die Analysen des aus dem Theer erhaltenen Valeramids gaben:
In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_5H_9O.NH_2$
C	60.98 ²⁾	—	59.45
H	10.55	—	10.89
N	—	13.88	13.86.

Dieser Körper giebt, ebenso wie das Valeramid bei Behandlung mit Aetzkali sowohl, als auch mit Säuren als Spaltungsprodukt normale Valeriansäure, die an den Eigenschaften und durch die Analyse des Kalksalzes erkannt wurde.

Was die Ausbeute an Valeramid anbelangt, so ist dieselbe ausserordentlich gering, und wir konnten, obwohl wir circa 40 Kilo der Fraction I. verarbeiteten, doch nur 20 g erhalten.

Die mit (C) bezeichnete Portion zeigt das bemerkenswerthe Verhalten, selbst mit sehr verdünnten Mineralsäuren zu einer kautschuk-

¹⁾ Gmelin, Handbuch der Chemie V, 615.

²⁾ Die Kohlenstoffbestimmung ist, da uns eine vollkommene Reinigung der Substanz nicht gelang, etwas zu hoch ausgefallen.

ähnlichen, rothen Masse zu erstarren und dabei ein Oel abzuscheiden, welches diese Eigenschaft nicht mehr besitzt. Diese Verharzung tritt mit concentrirten Mineralsäuren mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Man kann sich jedoch leicht überzeugen, dass nicht alle Theile des Destillates (C) diese Eigenschaft in gleichem Maasse besitzen. Vornehmlich wird die flüchtigere Partie leicht zu dem rothen Körper umgewandelt, während der höher siedende Antheil durch Säuren nur unerheblich verändert wird. Dies war auch der Grund, warum wir (C) in die zwischen 110 und 130° siedende Fraction (D) und in die zwischen 130 und 180° übergehende (E) theilten.

(D) besteht aus wenig Toluol und Aethylbenzol, während die Hauptmasse Pyrrol ist. Die Trennung wurde auf folgende Art bewerkstelligt. Durch fractionirtes Destilliren erhält man einen bei 115° ziemlich constant siedenden Theil; von da ab steigt das Thermometer bis auf 130° sehr langsam und wird endlich bei 134° constant.

Das bis 115° Uebergehende wird nach wiederholtem Destilliren durch Säuren kaum verändert, musste aber doch, um die letzten Spuren des verharzenden Körpers zu beseitigen, mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Flaschen auf 100° erhitzt werden. Nach dieser Operation lag der Siedepunkt des ausgeschiedenen und getrockneten Oeles bei 111°, welcher mit dem des Toluols übereinstimmt. Auch die übrigen Eigenschaften sprachen für die Identität.

Das Aethylbenzol wurde wie das Toluol aus der über 180° siedenden Portion durch Einwirkung von Salzsäure von dem verharzenden Körper getrennt. Es besass nach dem Rectificiren den Siedepunkt 134° und gab bei der Analyse sowohl, als auch bei der Bestimmung der Dampfdichte Zahlen, welche mit der Formel „ C_8H_{10} “ vollkommen übereinstimmen.

In 100 Theilen:

		C_8H_{10}
C	90.42	90.56
H	9.84	9.44
Dampfdichte	53.8	53.0.

Dass die vorliegende Verbindung Aethylbenzol und nicht etwa eines der Xylole sei, wurde durch die Einwirkung oxydirender Agentien bewiesen, wobei der in Rede stehende Kohlenwasserstoff ziemlich glatt Benzoësäure lieferte, welche am Schmelzpunkt erkannt wurde.

Weitaus am schwierigsten war die Reindarstellung des Pyrrols, da wir lange keine Methode fanden, dasselbe von den begleitenden Kohlenwasserstoffen zu trennen. Anderson, sowie die späteren Untersucher dieses Körpers, haben ihn aus den saueren Ausschüttelungswässern, welche bei der Gewinnung der Pyridinbasen erhalten werden, durch Destillation gewonnen. Aus diesem Grunde erklärt es sich auch,

dass Anderson und Andere nur geringe Mengen des Pyrrols in Händen hatten. Denn es ist, wie wir uns überzeugten, in Wasser sehr wenig, in Salzlösungen allerdings etwas reichlicher löslich. Anfänglich beabsichtigten wir das Pyrrol in Form der von Anderson beschriebenen Quecksilberverbindungen abzuscheiden, um durch Zerlegung dieser zu dem Körper zu gelangen. Unser Destillat gab mit Leichtigkeit die Doppelverbindung, allein bei Zersetzung derselben, welche wir mit Säuren, Basen, Schwefelwasserstoff, Schwefelammon, Jodkalium, Chlorammonium etc. vornahmen, erhielten wir immer nur das von ihm beschriebene Pyrrolroth.

Die einzige Verbindung, welche uns zum Ziele verhalf, war die mit Kalium, welche leicht aus den zwischen 115—130° siedenden Partien hergestellt werden kann, wenn man so lange Kaliumstücke in die erwärmten Oele, die in einem Kolben mit Rückflusskühler sich befinden, einträgt, als dieselben noch gelöst werden. Die Bildung erfolgt unter den schon von Lubavin¹⁾ angegebenen Erscheinungen. Das Pyrrolkalium wird nach dem Erkalten von der Flüssigkeit getrennt und hierauf anhaltend mit absolutem Aether gewaschen.

Alle diese Operationen müssen der leichten Zersetzlichkeit des Präparates halber, rasch ausgeführt werden. Das so gereinigte Pyrrolkalium bringt man unter Wasser, wodurch Pyrrol neben Aetzkali gebildet wird. Durch Destillation im Dampfstrom werden die beiden Produkte getrennt. Die abgehobene Oelschicht trocknet man mit frischgeschmolzenem Aetzkali und fractionirt sie hierauf. Mit Ausnahme weniger Tropfen geht die ganze Menge zwischen 126—127° über. Unser so erhaltenes Präparat zeigt einige kleine Abweichungen von den Eigenschaften des Pyrrols, wie sie Anderson und andere angeben. Diese Differenz bezieht sich namentlich auf den Siedepunkt, der in allen Handbüchern zu 133° angegeben ist, während unser absolut reines Produkt bei einem Barometerstand von 746.5° mm den Siedepunkt 126.2° C. besass, den es auch trotz oftmaligen Umdestillirens, Entwässerns etc. behielt.

Das Pyrrol hat bei 12.5° C. die Dichte von 0.9752. Der Geruch ist anfänglich angenehm chloroformartig, hinterher etwas beissend. Es ist frisch destillirt eine vollkommen farblose, stark dispergirende Flüssigkeit, die sich (wenn das Präparat vollkommen rein war) einige Zeit farblos erhält; erst nach einigen Tagen wird es gelb, endlich dunkelbraun. Die übrigen Eigenschaften, wie die leichte Angreifbarkeit durch Säuren zeigt auch unsere Substanz in hohem Grade. Wir zweifeln keinen Augenblick, dass trotz der Siedepunktdifferenz, das von Anderson beschriebene Pyrrol mit unserem identisch ist.

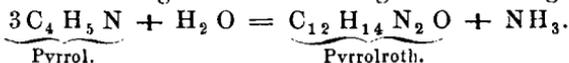
Analysen und Dampfdichte stimmen auf die Formel „C₄H₅N“.

¹⁾ Diese Berichte II, 99.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	C, H, N
C	71.38	71.45	—	71.64
H	7.64	7.61	—	7.46
N	—	—	20.62	20.90
Dampfdichte		33.57		33.50.

Anderson (l. c.) beschreibt unter dem Namen Pyrrolroth den durch Einwirkung von Säuren auf das Pyrrol hervorgehenden Körper, und betrachtet ihn nach der Formel „C₁₂H₁₄N₂O“ zusammengesetzt. Er giebt für die Bildung dieser Verbindung die Gleichung:



Wir haben die Richtigkeit dieser Gleichung geprüft und konnten in der That die derselben entsprechende Menge Ammoniak auffinden. Bei Anwendung von 5.008 g Pyrrol erhielten wir 2.4300 g Platin, entsprechend 0.418 g Ammoniak, wenn Pyrrol mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler erwärmt, das gebildete Harz filtrirt, sorgfältig ausgewaschen und die Flüssigkeit mit Platinchlorid eingedampft wurde.

Für 5.008 g Pyrrol berechnen sich 0.423 g Ammoniak, gefunden wurde 0.418 g.

Das Pyrrolroth aber konnten wir niemals von constanter Zusammensetzung erhalten; nicht nur bei längerem Auswaschen und Stehen an der Luft, sondern auch beim Trocknen im Wasserbade nimmt es Sauerstoff auf. Dadurch scheint auch die fortwährende Farbenveränderung bedingt zu sein; denn frisch vorbereitetes Harz ist orange-roth, wird jedoch bald braunroth und schliesslich braunschwarz.

Die Analysen zweier sorgfältig dargestellter Präparate bestätigen die ausgesprochene Behauptung.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	74.44	72.66	—
H	5.95	4.81	—
N	—	—	9.54.

Goldschmiedt beschreibt eine flüchtige, krystallisirte Säure, welche durch die Einwirkung von Silberoxyd auf das Pyrrol entsteht. Da wir über grosse Mengen dieses Körpers verfügten, versuchten wir auch die Säure darzustellen, allein die Menge des gebildeten Produktes ist so gering, dass vorläufig an eine Weiterführung dieser Reaction nicht zu denken war. Eine spätere Untersuchung soll hier anknüpfen und diesen Gegenstand weiter erforschen.

Die Fraction (E) enthält drei Kohlenwasserstoffe, zwei von der Formel „C₁₀H₁₆“ und einen von der Zusammensetzung „C₉H₁₄“,

deren Trennung und Reinigung wir auf folgende Art bewerkstelligten. Erstlich wurde das Pyrrol, welches diese Fraction noch verunreinigte, durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Flaschen auf 100° in das nicht flüchtige Pyrrolroth verwandelt. Diese Behandlung musste, weil die letzten Spuren sehr schwer zu entfernen sind, öfters wiederholt werden.

Das gewaschene und entsäuerte Oel wurde mit Wasserdämpfen destillirt, hierauf getrocknet und mit festem Kali anhaltend gekocht, damit die letzten Spuren der Nitrile, die sich der Zersetzung entzogen hatten, zerstört werden. Sobald kein Ammoniak mehr gebildet wird, unterbricht man diese Operation, rectificirt die Kohlenwasserstoffe über Natrium und trennt endlich die einzelnen Individuen durch öfteres systematisches Fractioniren; bei 153° , bei 165° und bei 172° wurden constante Siedepunkte gewonnen.

Der bei 153° siedende Kohlenwasserstoff stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche einen eigenthümlich süsslichen, ätherischen Geruch besitzt. Er ist leichter als Wasser und siedet bei einem Barometerstand von 748.7 mm bei 153.5° C.

Die Analysen ergaben in 100 Theilen:

		$C_9 H_{14}$
C	88.55	88.52
H	11.63	11.48.

Diese Zahlen führen zu der angegebenen Formel, welche auch durch die Dampfdichte bestätigt wird:

	I.	II.	$C_9 H_{14}$
Dampfdichte	61.4	61.3	61.0.

Der Kohlenwasserstoff liefert bei der Oxydation sowohl mit Salpetersäure, als auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine in Aether lösliche Säure, die nach passender Reinigung an ihren Eigenschaften als Isophthalsäure erkannt wurde.

Die Formel, „ $C_9 H_{14}$ “ unterscheidet sich von der eines Aethyltoluols durch den Mehrgehalt „ H_2 “. Es kann der Kohlenwasserstoff nach dem Mitgetheilten vielleicht als ein Metadihydroäthyltoluol betrachtet werden und könnte möglicherweise ein Homologes des kürzlich von Picard ¹⁾ aus Cantharsäure dargestellten „ $C_8 H_{12}$ “ sein.

Der bei 165° siedende Antheil stellt ebenfalls ein farbloses Liquidum dar, welches einen schwachen, entfernt an Terpentingöl erinnernden Geruch besitzt. Eine genaue Siedepunktsbestimmung ergab für diesen Körper 165.5° bei einem Barometerstand von 748.8 mm.

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit der Formel, „ $C_{10} H_{16}$ “ vollkommen im Einklang stehen.

¹⁾ Diese Berichte XII, 578.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{10}H_{16}$
C	88.15	88.01	88.23
H	11.88	12.07	11.77.

Die Dampfdichte bestätigt die gegebene Formel:

	$C_{10}H_{16}$
Dampfdichte	68.4 68.0.

Bei Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel wurde Isophtal-säure erhalten, die schon an den äusseren Eigenschaften erkannt wurde, weswegen eine Analyse nicht erst ausgeführt wurde.

Dieser Kohlenwasserstoff wäre sonach mit den schlechthin Terpene genannten Körpern isomer. Wir haben zur Entscheidung, ob er in diese Körperklasse einzureihen sei, eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, von welchen wir jedoch nur das Resultat der von Oppenheim¹⁾ in Anwendung gebrachten Reaction berichten wollen.

Wird zu dem in einer Kältemischung befindlichen Kohlenwasserstoff im Verhältnisse von 1 zu 1 Molekül Brom hinzuge-tröpfelt, so wird dieses ohne Entwicklung von Bromwasserstoff aufgenommen. Es bildet sich ein nur schwach gelb gefärbtes, schweres Oel (offenbar ein dem Bromadditionsprodukte des Terpentinöls analoger Körper), welches schon beim gelinden Erwärmen theilweise zersetzt wird, was uns auch abhielt, eine Analyse auszuführen, da eine Reinigung durch Destillation nicht thunlich ist.

Durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid des Terpentinöls ist Oppenheim zu dem Cymol gelangt. Wird diese Reaction mit Anilin mit dem Bromid unseres Kohlenwasserstoffes ausgeführt, so findet schon theilweise bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von bromwasserstoffsaurem Anilin statt. Die Einwirkung vollendet sich aber erst bei 180° im zugeschmolzenen Rohre.

Der Röhreninhalt wird zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und hierauf der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Das getrocknete und rectificirte Oel siedet bei 174° bis 175° und gab Zahlen, welche für die Zusammensetzung „ $C_{10}H_{14}$ “ sprechen.

In 100 Theilen:	$C_{10}H_{14}$
C	89.39 89.45
H	10.58 10.45.

Die Bildung des Kohlenwasserstoffs „ $C_{10}H_{14}$ “ aus unserem „ $C_{10}H_{16}$ “ ist zwar analog der Entstehung von Cymol aus Terpentinöl, dennoch sind beide neuen Kohlenwasserstoffe mit den letztgenannten nur isomer, da beide bei der Oxydation Isophtalsäure liefern, während die Terpene hierbei, neben intermediären Produkten, Terephtalsäure

¹⁾ Diese Berichte V, 94, 99, 100.

geben. Wir nennen das isomere Terpen, vorbehaltlich der Bestätigung seiner rationellen Formel einstweilen Metadihydromethylcumol. Dieses ist vom Terpentinöle auch noch durch sein Verhalten gegen Wasser und Salzsäure verschieden. Denn es giebt keine dem Terpentinölhydrat analoge Verbindung und kein Salzsäureadditionsprodukt. Auch ist es optisch inactiv.

Der bei 172° C. siedende Kohlenwasserstoff ist mit dem eben beschriebenen isomer. Die Verschiedenheiten erstrecken sich jedoch nur auf Siedepunkt und Geruch. Analyse und Dampfdichte stimmen auf die Formel „C₁₀H₁₆“.

In 100 Theilen:		C ₁₀ H ₁₆
C	88.23	88.23
H	11.97	11.77
Dampfdichte	67.9	68.0.

Der Siedepunkt dieses Körpers wurde zu 172.5° C. bei dem Barometerstand 748.5 mm gefunden.

Bei der Oxydation wird Isophtalsäure erhalten.

Ob zwar die Siedepunktsdifferenz in allen Fällen beobachtet wurde, so musste doch die Verschiedenheit oder Identität der beiden beschriebenen Kohlenwasserstoffe „C₁₀H₁₆“ noch durch eine weitere Untersuchung erhärtet werden.

Die Fraction I. beträgt ungefähr 10—15 pCt. des gesammten Knochenöls. Die Hauptmenge derselben macht das Pyrrol, ca. 60 pCt., aus. Kohlenwasserstoffe und Nitrile dürften in gleichen Quantitäten je 20 pCt. vorhanden sein.

Untersuchung der Fraction II.

Nach dem wiederholten Umdestilliren wurde dieselbe mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, das von der wässrigen Lösung (A') getrennte Oel mit gepulvertem Aetzkali so lange gekocht, bis beim Wiederholen dieser Operation keine Ammoniakentwicklung mehr auftrat. Dann wurde der breiig erstarrte Retorteninhalte mit Wasser ausgeschüttelt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Wir erhielten so ein öliges Destillat (B') und die Kaliverbindungen der fetten Säuren (C').

Die Destillationswässer enthielten kleine Mengen des früher erwähnten Valeramids.

Die alkalisch reagirende Flüssigkeit (A') enthielt Phenol, welches wir mit verdünnter Schwefelsäure abschieden, erstlich durch mehrmalige Destillation, dann durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure reinigten, endlich trockneten und fractionirten.

Eine Analyse dieses Körpers wurde nicht erst ausgeführt. Ausser Phenol konnte in dieser Partie nichts aufgefunden werden.

Die Lösung (C') enthält ausser den Kaliverbindungen der schon bei Fraction I besprochenen Säuren noch normale Capronsäure. Die Trennung und Reinigung wurde wieder mittelst der Aether in der früher besprochenen Weise durchgeführt. Die Hauptmasse derselben ging nach wiederholtem Fractioniren zwischen 160° und 170° über, aus welchem Antheil schliesslich der bei 167° siedende Aether der normalen Capronsäure isolirt wurde.

Analyse und Dampfdichte stellten die Identität fest.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{11}(C_2H_5)_2O_2$
C	66.59	66.66
H	11.11	11.11
Dampfdichte	72.42	72.00.

Aus dem Aethyläther haben wir die Säure hergestellt, die nach dem Rectificiren den Siedepunkt 205°¹⁾ besass. Ein aus derselben dargestelltes Kalksalz verlor beim Trocknen ein Molekül Wasser (Isocapronsäure verliert 3 Moleküle), wie die folgenden Bestimmungen zeigen:

		$(C_6H_{11}O_2)_2Ca + OH_2$
OH ₂	6.32	6.25
		$(C_6H_{11}O_2)_2Ca$
Ca	14.62	14.81.

Die mit (B') bezeichneten Oele konnten wir so wie die entsprechende Partie der Fraction I trennen. Der flüchtigere Antheil, den wir durch Fractioniren abschieden, enthielt Substanzen, welche dem Pyrrol ähnliche Eigenschaften besitzen, während der minder flüchtige hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen besteht. Die Oele B' wurden daher nach dem Trocknen in die Partie D', welche von 140°—180° übergang und in den von 180°—210° siedenden Theil E' zerlegt.

D' wurde mit metallischem Kalium behandelt. Die Reaction, die nun stattfindet, verläuft bedeutend langsamer, als bei dem gewöhnlichen Pyrrol. Es muss die Flüssigkeit mit dem Metall gekocht werden, wobei sich dieses unter Wasserstoffentwicklung allmählig auflöst und dem entsprechend die Kaliumverbindung als ein zusammenbackendes Pulver herausfällt, welches man, sobald alles Kalium verbraucht ist, vom flüssig Gebliebenen trennt und mit absolutem Aether auswäscht. Beim Zusammenbringen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt, und man kann durch Destillation mit Wasserdämpfen diese pyrrolartigen Körper zunächst als ein lichtbraungelbes Oel erhalten, das

¹⁾ Lieben u. Rossi, Ann. Chem. Pharm. 159, 75.

mit Aetzkali behufs Entfernung der noch etwa vorhandenen Nitrile gekocht, und hierauf einer oftmaligen fractionirten Destillation unterworfen wird.

Bei 145° und 165° gehen die Hauptmengen über und man kann aus diesen Portionen constant siedende Körper abscheiden.

Die bei 145 bis 146° übergehende Flüssigkeit ist, wie wir vorausschicken wollen, ein Homologes des gewöhnlichen Pyrrols, das wir fortan mit dem Namen „Homopyrrol“ bezeichnen wollen. Es stellt ein farbloses, chloroformartig riechendes Oel dar, welches bei 145.5° bei 742.8 mm Druck siedet. Beim längeren Stehen am Licht und an der Luft verändert es sich rascher als gewöhnliches Pyrrol. Mit Säuren verharzt es weniger leicht als jenes, und wird nur zu einer klebrigen, harzigen Masse verwandelt, während Pyrrol heftig angegriffen wird und ein festes, sprödes Harz liefert. Es verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu einer weissen, käsigen aussehenden Verbindung, welche ebenso wenig für die Darstellung geeignet ist als die des gewöhnlichen Pyrrols.

Die Analysen, die wir von Substanzen verschiedener Bereitung ausgeführt haben, lieferten folgende Werthe:

In 100 Theilen:	I	II	III	IV	C_5H_7N
C	74.11	74.00	75.16	—	74.07
H	8.89	8.80	8.87	—	8.64
N	—	—	—	17.78	17.28.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel „ C_5H_7N “ wird durch die Dampfdichte bestätigt.

	C_5H_7N
Dampfdichte	40.5

Ch. Bell¹⁾ hat vor nicht langer Zeit durch Destillation des schleimsauren Methylamins einen Körper von der Zusammensetzung C_5H_7N erhalten, welchen er als Methylpyrrol beschrieben hat. Unser Homopyrrol ist mit diesem gewiss nicht identisch, da Bell für das Methylpyrrol den Siedepunkt 112° bis 113° angiebt, während unser Präparat den Siedepunkt 145.5° besitzt. Nach der Entstehungsweise dieses Körpers ist in demselben der Wasserstoff der Imidogruppe im Pyrrol vertreten durch die Methylgruppe. Das Homopyrrol aber hat diese Gruppe gewiss nicht aus Stickstoff, denn es vermag noch ein Acetylprodukt zu liefern, wenn es längere Zeit mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsauerem Natron behandelt wird.

Die Darstellung haben wir auf folgende Art bewirkt. 10 g Homopyrrol wurden mit der berechneten Menge von Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron²⁾ in einem kleinen Kolben am Rückflusskühler einige Stunden im Sieden erhalten. Anfänglich ist die

¹⁾ Diese Berichte IX, 935 u. X, 1861.

²⁾ Vergleiche Liebermann, diese Berichte XI, 1618.

Masse farblos, bald stellt sich eine Reaction ein, nach welcher sich der Kolbeninhalt dunkel färbt und dicklich zu werden beginnt. Man unterhält dann das Erwärmen noch einige Zeit. Nach dem Erkalten bringt man etwas Wasser hinzu, lässt es mit diesem einige Zeit stehen, neutralisirt genau mit kohlensaurem Natron und schüttelt hierauf mit Aether aus. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt ein noch braun gefärbtes, dickliches Oel, welches einen angenehmen, an Bittermandelöl erinnernden Geruch besitzt. Das Acetylprodukt ist destillirbar und wird nach öfterem Ueberjagen als farblose, dickliche Flüssigkeit erhalten, welche in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nach kurzer Zeit zu einer strahlig krystallinischen, weissen Masse vollkommen erstarrt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt zwischen 4 und 6° C.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

		$C_4H_3(CH_2)N \dots C_2H_3O$
C	67.75	68.29
H	7.70	7.32.

Nach dem Mitgetheilten scheint das Homopyrrol wirklich ein Homologes des Pyrrols zu sein.

Das Oel, welches bei 165° aufgefangen wurde, ist nach oftmaligem Umdestilliren ein nahezu farbloses, ziemlich stark licht- und luftempfindliches Oel, welches bei einem Drucke von 752 mm den Siedepunkt 165° C. besitzt. Es hat einen unangenehmen, beissenden Geruch, ohne jedoch den süsslichen Nebengeruch des Homopyrrols zu besitzen.

Wir wollen diese Substanz vorläufig mit dem Namen Dimethylpyrrol bezeichnen. Dieses ist in Wasser fast nicht, in Aether, Alkohol u. s. w. hingegen ausserordentlich leicht löslich. Es verbindet sich wie das Homo- oder gewöhnliche Pyrrol mit Quecksilberchlorid zu einer weissen, unlöslichen Doppelverbindung. Das Dimethylpyrrol wird von Säuren nur sehr schwer angegriffen und bildet dabei braunroth gefärbte, weiche Massen, die wir nicht in brauchbare Formen zu bringen vermochten.

Die Analysen der reinen, bei 165° siedenden Substanz gaben Zahlen, welche mit der Formel C_6H_9N gut übereinstimmen.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	C_6H_9N
C	75.86	75.97	—	75.78
H	9.62	9.66	—	9.48
N	—	—	14.72	14.74
Dampfdichte	47.95			47.50.

Um zu entscheiden, ob die Substitution auch in diesem Falle im Pyrrolkerne stattgefunden hat, haben wir ebenfalls mit Erfolg ein Acetylprodukt nach der vorhin angegebenen Methode hergestellt.

Das Dimethylacetylpyrrol ist ein dickliches, anfänglich farbloses Liquidum, das in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Es erstarrt bei -20° C. noch nicht. Es besitzt einen zarten, bittermandelartigen Geruch, färbt sich beim Stehen dunkel und verharzt nach einiger Zeit. Beim Kochen mit Kali zerfällt es in seine Componenten. Eine Siedepunktsbestimmung konnte der geringen Menge halber nicht ausgeführt werden ¹⁾.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

	$C_4H_3(CH_3)_2N \cdot C_2H_3O$	
C	69.70	70.08
H	8.41	8.02.

Demnach ist das Dimethylpyrrol ein Homologes des Pyrrols. Ob dasselbe aber statt $H_2 \cdot 2CH_3$ oder statt H die Gruppe C_2H_5 enthält, müsste endgültig durch einen Oxydationsversuch festgestellt werden.

Die folgende Zusammenstellung möge die Unterschiede, welche zwischen Pyrrol, Homopyrrol und Dimethylpyrrol bestehen, besonders hervorheben.

	Pyrrol C_4H_5N	Homopyrrol $C_4H_4(CH_3)N$	Dimethylpyrrol $C_4H_3(CH_3)_2N$
Siedepunkt	126.2° (133° nach Anderson)	145.5°	165°
Einwirkung von Salzsäure	wird unter lebhafter Wärmeentwicklung zu einem spröden Harze	wirkt nur sehr langsam ein, giebt ein weiches Harz	wird erst bei längerem Kochen in eine weiche barzige Masse verwandelt
Einwirkung von Quecksilberchlorid	bewirkt eine weisse Fällung		
Schmelzpunkt des Acetylproductes	90° (nach R. Schiff ²⁾)	erstarrt unter 0° und schmilzt bei 4—6° C.	bei -20° noch flüssig.

Die beiden neuen Pyrrole sind mit dem Methyl-, beziehungsweise Aethylpyrrol, in welchem Wasserstoff der Imidogruppe durch Chlorwasserstoff, resp. Kohlenwasserstoff ersetzt ist, isomer. Wir wollen der Vollständigkeit halber die Eigenschaften dieser Körper nebeneinander stellen.

¹⁾ Die Ausbeute an Acetylproduct ist nicht gut; denn wir erhielten, trotzdem wir mit genau gewogenen und berechneten Mengen des in Reaction tretenden Körpers arbeiteten, aus 10 g Dimethylpyrrol höchstens 2 g reiner Substanz. Es ist nicht zu vermeiden, dass ein Theil des Acetylproductes verharzt. Dieselbe Erfahrung haben wir auch beim Homopyrrol gemacht.

²⁾ Diese Berichte X, 1500.

	Homopyrrol $C_4H_3(CH_3)NH$	Methylpyrrol $C_4H_4N(CH_3)$	Dimethylpyrrol $C_4H_2(CH_3)_2NH$	Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$	
Siedepunkt	145.5°	112—113° Ch. Bell	165°	131°	
Einwirkung von	Essigsäure-anhydrid	gibt ein Acetylprodukt	ohne Einwirkung	gibt ein Acetylprodukt	ohne Einwirkung
	Aetzkali	wird nicht verändert	zerlegt sich in Pyrrol und Methylalkohol	wird nicht verändert	—
	Salzsäure	verharzt	bleibt unverändert	verharzt schwer	—

Ausser dem bei 165° übergehenden Dimethylpyrrol erhielten wir noch eine sehr kleine Menge einer höher siedenden Fraction. Dieselbe enthält wahrscheinlich noch weitere Homologe der Pyrrolreihe, allein wir konnten die Untersuchung dieser nicht ausführen wegen der allzugrossen Quantität Kalium, die man nothgedrungener Weise verwenden müsste, um die erforderlichen Mengen dieser über 170° siedenden Pyrrole herzustellen.

Die Fraction (E') besteht der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen, die noch mit den Pyrrolen verunreinigt sind. Sie wurden wieder, wie wir schon gelegentlich der Aufarbeitung der Fraction I. erwähnt haben, durch Erhitzen mit Salzsäure, dann Kali und endlich Rectification über metallischem Natrium gereinigt. Die vollkommen farblosen Kohlenwasserstoffe destillirten zwischen 180—210°. Wir konnten daraus zwei Körper, welche zwischen 182—183° und 203—205° siedend, isoliren, wenn zuvor mittelst Pikrinsäure jene Spuren Naphtalin entfernt waren, welche diese Fraction begleiten.

Das Naphtalin haben wir an seinen physikalischen Eigenschaften, sowie an seinem Schmelzpunkt (79°) und dem seiner Prikinsäureverbindung 149° erkannt.

Der bei 182° siedende Kohlenwasserstoff stellte eine farblose, stark dispergirende Flüssigkeit dar, welche schwach citronenölartig riecht.

Die Analyse gab Werthe, welche auf die Formel „ $C_{11}H_{18}$ “ stimmen.

In 100 Theilen:

		$C_{11}H_{18}$
C	87.90 pCt.	88.00 pCt.
H	12.28 -	12.00 -
Dampfdichte	75.9 -	75.0 -

Dieser Kohlenwasserstoff dürfte mit dem früher beschriebenen ($C_{10}H_{16}$) homolog sein. Er addirt keine Salzsäure und liefert mit

dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch behandelt, Spuren einer krystallisirten Säure, die die Eigenschaften der Isophtalsäure besitzt. Die Hauptmengen desselben sind hierbei zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Der zweite Kohlenwasserstoff siedet bei 202—203°. Bei der Analyse und Dampfdichtebestimmung gab er dieselben Zahlen wie der eben besprochene. Der Siedepunktdifferenz halber dürfte derselbe mit jenem isomer sein.

Die Analyse gab in 100 Theilen:

		$C_{11}H_{18}$
C	88.08 pCt.	88.00 pCt.
H	12.16 -	12.00 -
Dampfdichte	76.0 -	75.00 -

Dieser Kohlenwasserstoff ist von dem bei 182° siedenden auch in seinen äusseren Eigenschaften verschieden, denn er besitzt fast gar keinen (äusserst schwach melissenartigen) Geruch.

Bei der Oxydation wird er vollständig verbrannt, und es ist uns nicht gelungen, charakteristische Produkte aus demselben darzustellen.

Eine spätere Untersuchung soll die Angaben über die im Knochenöl vorkommenden Kohlenwasserstoffe vervollständigen.

Die Fraction II ist der Menge nach 20—25 pCt. des gesammten Theeres und in derselben sind die Nitrile der Capronsäuren die Hauptprodukte, während die Kohlenwasserstoffe ($C_{11}H_{18}$), Homopyrrol und Dimethylpyrrol zusammen kaum die Hälfte ausmachen.

Untersuchung der Fraction III.

Bei weitem die grösste Menge (60—70 pCt.) des animalischen Theeres siedet erst über 250°. Bei dieser Temperatur musste die Destillation, wie schon mitgetheilt wurde, wegen der starken Entwicklung von Cyanammonium und kohlensaurem Ammonium etc. unterbrochen werden, da bei der grossen Menge Theer die Gefahr einer Explosion in Folge der Verstopfung der Kühlerröhren zu besorgen war. Wir mussten diese Partie in kleineren Quantitäten aus Glasretorten überjagen. So destillirten wir circa 30 Liter ab, wobei das Thermometer rasch über 360° stieg, und dann die Hauptmasse in Form eines gelben, rasch dunkel werdenden, dicken Oeles erhalten wurde. Die Destillation haben wir bis zur Verkohlung des Retorteninhaltes fortgesetzt.

Aus dem Destillat haben wir vorerst die Ammonverbindungen sowie die flüchtigen Basen durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Hierauf wurde gleich mit festem Kali gekocht, da eine wässrige Lauge dem Oele nichts entzog. Diese Einwirkung war von der Bildung ungeheurer Mengen Ammoniak begleitet. Nach wie-

derholter Entfernung des gebildeten Salzes und Erneuerung dieser Behandlungsweise mit dem unangriffen gebliebenen Oele restirten fast keine Kohlenwasserstoffe oder pyrrolartigen Substanzen, wir haben daher unsere Untersuchung auf die entstandene Seife beschränkt.

Diese löst man in viel Wasser, trennt diese Lösung durch Filtration von den harzigen, schmierigen Substanzen und scheidet aus dem Filtrate mit Schwefelsäure die Fettsäuren ab. Diese ölige Ausscheidung ist zunächst noch stark gefärbt und erstarrt nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei, welchen man, sobald keine Vermehrung der Krystalle eintritt, vom flüssigen Antheil (A'') mit Hilfe der Saugpumpe befreit; der letzte Rest des anhaftenden Oeles wurde durch Pressen von der krystallinischen Masse (B'') entfernt.

Der dunkelbraune Presskuchen (B'') besteht der Hauptsache nach aus Stearin- und Palmitinsäure, die zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, dann in das Kalisalz verwandelt und hierauf nach der bekannten Methode von Heintz¹⁾ durch partielles Füllen mit Magnesiumacetat getrennt wurden.

Die einzelnen Fällungen werden zersetzt, wieder in Kaliseifen verwandelt und nochmals mit Magnesiumacetat partiell gefällt. Endlich wurden die Säuren von gleichem Schmelzpunkte vereint und erfuhren nochmals dieselbe Behandlung.

Aus dem erst niederfallenden Magnesiumsalze erhielten wir Stearinsäure, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 69° besass.

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit den für Stearinsäure berechneten vollkommen übereinstimmten.

In 100 Theilen:

		$C_{18}H_{36}O_2$
C	76.35	76.06
Cl	12.76	12.73

Das Magnesiumsalz lieferte in 100 Theilen:

		$(C_{18}H_{35}O_2)_2Mg$
Mg	4.14	4.06.

Die Säure der später ausfallenden Magnesiaverbindungen war Palmitinsäure, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 62° hatte und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

		$C_{16}H_{32}O_2$
C	74.83	75.00
H	12.67	12.50.

Das Magnesiumsalz ergab in 100 Theilen:

		$(C_{16}H_{31}O_2)_2Mg$
Mg	4.56	4.49.

Das braungefärbte, dickliche Oel (A'') musste erst durch Destillation im Wasserstoffstrom (wobei keine Zersetzung stattfindet) gerei-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 84, 297.

nigt werden. Das Destillat erstarrt theilweise. Die krystallinische Ausscheidung, welche hauptsächlich aus Palmitinsäure besteht, entfernt man und behält endlich ein Gemisch von flüssigen und leichtschmelzbaren Säuren übrig, welches kaum zu entwirren ist. Wir haben uns darauf beschränkt, nachzuweisen, dass in diesen Oelsäure nicht vorhanden ist. Mit Hilfe der Heintz'schen Methode gelang es, aus diesem flüssigem Antheil eine bei 70° schmelzende Säure zu isoliren welche bei der Analyse Zahlen lieferte, die auf Capronsäure stimmen

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_{20}O_2$
C	69.49	64.76
H	11.71	11.56.

Wir haben die Trennung des flüssigbleibenden Fettsäurerestes vornehmlich darum aufgegeben, weil es der Mühe nicht zu lohnen schien, jedes einzelne zwischen Capron- und Caprinsäure liegende Individuum zu isoliren, und andere Körper ja doch nicht zu gewärtigen waren. Die Trennung mit Hilfe der Aether, welche uns früher so ausgezeichnete Dienste leistete, liess uns hier gänzlich im Stich.

Was die Mengenverhältnisse der aus den Nitrilen der Fraction III gebildeten Säuren anbelangt, so ist Palmitinsäure das Hauptprodukt, circa 30 pCt., auf Stearinsäure mögen 10—15 pCt. und der Rest auf Caprinsäure und die flüssigen Säuren entfallen.

Stellen wir die hauptsächlichsten Resultate unserer Untersuchung der Uebersicht halber nochmals zusammen, so sind, wenn man von den Ammoniakverbindungen und den Amidn der Alkoholradikale absieht¹⁾, im Thieröl die in der Tabelle auf S. 84 verzeichneten Körper enthalten.

Die Produkte, die wir beschrieben haben, können ihre Entstehung nur dem in den Knochen enthaltenen Fett, dem Leim und der Knorpelsubstanz verdanken. Die Thatsache, dass die Nitrile in so überwiegender Menge vorhanden sind, hat etwas befremdliches, da in der Fabrik des Hrn. B. Margulies, dem wir unser Material verdanken, nur sorgfältig entfettete Knochen in Verwendung kommen.²⁾ Die Bildung der Nitrile erfolgt offenbar durch die Aufeinanderwirkung

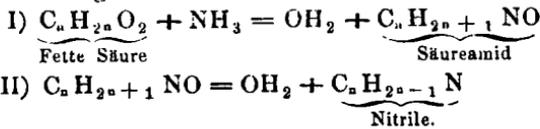
¹⁾ So sehr wir uns bemüht haben, in dem vorliegenden Theile der Untersuchung des Knochenöls jeden einzelnen Körper zu isoliren und zu beschreiben, so glauben wir doch kaum, dass uns nicht eine oder die andere in untergeordneter Menge auftretende Verbindung entgangen sei, und es dürfte im Laufe der Zeit noch manche vielleicht neue Verbindung oder neue Glieder, welche die gefundenen Reihen vervollständigen, aufgefunden werden.

²⁾ Es scheint fast als wäre die Knochensubstanz im Stande, mit dem Fette eine lose Verbindung einzugehen, so dass eine Entfettung durch die gewöhnlichen Mittel nicht gelingt.

als Hauptbestandtheile	als Nebenprodukte	
Nitrile der	Buttersäure	Pyridin
	Valeriansäure	Picolin
	Capronsäure	Lutidin
	Isocapronsäure	. . .
	. . .	
	Caprinsäure	Chinolin

	Palmitinsäure	
	Stearinsäure	Phenol
	Pyrrol	Propionitril
	Homopyrrol	Valeramid
Dimethylpyrrol	. . .	
. . .	Toluol	
Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung	$\left\{ \begin{array}{l} C_9H_{14} \\ C_{10}H_{16} \\ C_{11}H_{18} \\ . . . \end{array} \right.$	Aethylbenzol
		. . .
		Naphtalin.

von Ammoniak und Fettsäure bei hoher Temperatur im Sinne der folgenden Gleichungen:



In der That konnten wir beliebige Quantitäten der Nitrile herstellen, wenn wir durch ein langes, hellrothglühendes, mit Bimsteinstückchen gefülltes Rohr eine Fettsäure destillirten und gleichzeitig einen mässigen Strom von Ammoniak durch die Röhre leiteten. Wir haben den Versuch mit normaler Capronsäure ausgeführt und erhielten dabei ein Oel, welches den charakteristischen Geruch der Cyanide besass. Wir reinigten dasselbe dadurch, dass wir die Flüssigkeit mit Kalilauge schüttelten um das noch vorhandene capronsäure Ammon zu zerlegen, und extrahirten hierauf mit Aether. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb ein sehr luftempfindliches Oel, in welchem sich nach kurzer Zeit Krystalle zu bilden begannen. Die Krystalle erwiesen sich als das Amid der Capronsäure, die ölige Flüssigkeit als das Nitril derselben. Aus beiden Produkten konnten wir durch die Einwirkung von Aetzkali in der Siedehitze unter Ammoniakentwicklung Capronsäure wiedergewinnen.

Ausser diesen beiden Körpern und Wasser hatte sich nichts gebildet; weder pyrrolartige Verbindungen, noch Basen die der Pyridinreihe angehören, konnten nachgewiesen werden.

Die Entstehung dieser Verbindungen im Thieröl konnte demnach nur auf Rechnung der Leimschubstanz erfolgen. Um dies zu entscheiden, haben wir vollkommen reinen, fettfreien Leim (Gelatine) aus eisernen Retorten bei ziemlich hoher Temperatur destillirt. Hierbei gehen anfänglich Wasser, Ammoniak, Methylamin etc., dann ölige und schliesslich dicke, schwere Massen über. Nach beendeter Destillation wurde das Produkt zur Entfernung der Basen mit verdünnter Salzsäure geschüttelt; hierbei trat Cyanwasserstoff- und Kohlensäureentwicklung auf; das Oelige wurde braunroth und theilweise verharzt.

Die saure Lösung enthält, wie wir uns auf das bestimmteste überzeugt haben, keine nachweisbare Mengen Pyridin oder dessen Homologen, sondern nur Ammoniak, Methylamin u. dgl.

Das dickliche Oel enthielt Pyrrol und neben Pyrrolroth einen prachtvoll krystallisirten, in Wasser, Alkohol etc. fast unlöslichen, stickstoffhaltigen Körper. Nitrile der Fettsäuren waren absolut nicht gebildet.

Diese beiden Destillationsversuche erklären, so scheint es uns, die Entstehung der Hauptprodukte des Thieröls: die Nitrile werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Fettsäuren gebildet, Pyrrol und pyrrolartige Substanzen aber gehen als charakteristische Zersetzungsprodukte aus der Leimschubstanz hervor.

Die Bildung der Körper der Pyridinreihe dürfte die Folge einer secundären Reaction sein, welche nach dem Vorbilde der von Baeyer¹⁾ ausgeführten Synthese des Picolins erfolgt. Und zwar wirkt das bei der trockenen Destillation der Fette entstehende Acrolein auf Ammoniak, Methylamin etc. ein, wodurch die Bildung eine ungezwungene Erklärung findet. Pyridin selbst dürfte ein Zersetzungsprodukt des Picolins bei hoher Temperatur sein.

Wir haben vorhin erwähnt, dass bei der trockenen Destillation der Gelatine eine prächtig krystallisirende Substanz gebildet wird. Diesen Körper haben wir im Knochentheer nicht gefunden. Wir beabsichtigen, da wir uns durch Vorversuche überzeugten, dass diese Verbindung von hohem Interesse ist, eine grosse Quantität derselben darzustellen, um in einer nächsten Mittheilung über dieselbe ausführlich berichten zu können.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155. 281.