

Zusatz von wenig Chlorwasser und einem Tropfen Ammoniaklösung bewirkte eine smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Ferrocyankaliumlösung in schwarzviolett überging. Silbernitratlösung bewirkt einen weissen, gallertartigen Niederschlag, leicht löslich sowohl in Ammoniak als in Salpetersäure. Ammoniakalische Kupfersulfatlösung erzeugt einen weissblau gefärbten Niederschlag, ebenso Gerbsäure einen weissen, welcher in Essigsäure leicht löslich ist. Hellgefärbte Niederschläge bewirken noch Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure, welche beide in Ammoniak leicht löslich sind.

Die Substanz zeigt neben den Eigenschaften eines Phenols auch noch immer die einer Base, und geht mit Säuren gut krystallisirende, scharf charakterisirte Verbindungen ein.

Chitenidinsulfat¹⁾, $C_{19}H_{22}N_2O_4 \cdot SO_4H_2 + 3H_2O$. Chitenidin wurde in Schwefelsäure im Verhältniss von 1 Molekül auf 1 Molekül unter Zusatz von etwas verdünntem Weingeist warm gelöst; beim Erkalten erhielt man schöne, weisse Prismen von obiger Zusammensetzung. (SO_4H_2 berechnet 19.83 pCt.; gefunden 19.93 pCt.; Krystallwasser berechnet 10.93 pCt.; gefunden 11.08 pCt.) Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als man auf drei Moleküle Chitenidin nur zwei Moleküle Schwefelsäure angewandt hatte (SO_4H_2 gefunden 19.43 pCt. und 19.87 pCt.; Krystallwasser gefunden 10.71 pCt. und 10.74 pCt.)

Wir sind damit beschäftigt, noch andere Verbindungen des Chitenidins darzustellen, und werden versuchen, auch das letztere in Chininsäure überzuführen, und ferner durch Einführung von Säureresten die Zahl der Hydroxylgruppen zu bestimmen.

334. L. Marquardt: Quantitative Bestimmung des Fuselöls im Brantwein.

(Schluss.).

(Eingegangen am 14. Juli.)

Zu meiner der chemischen Gesellschaft mitgetheilten Methode der quantitativen Bestimmung des Fuselöls im Brantwein (diese Berichte XV, 1370²⁾) erlaube ich mir einen Nachtrag zu liefern, welcher für die Beurtheilung und Ausführung des Verfahrens von Wichtigkeit ist.

¹⁾ Nach Analogie mit der für die Chininsalze üblichen Bezeichnungsweise wäre diese Verbindung als Bisulfat zu benennen.

²⁾ In obiger Abhandlung befindet sich ein Druckfehler; auf pag. 1372, Zeile 19 von oben ist statt »nun erhalten werden« zu lesen »nur erhalten werden«.

Es möchte vielleicht Mancher geneigt sein, sich statt des Chloroforms des Aethers zur Ausschüttelung des Fuselöls zu bedienen. Jedoch ist dieses Lösungsmittel, wenigstens für die quantitative Bestimmung, nicht geeignet. Da es als specifisch leichtere Flüssigkeit die obere Schicht bildet und deshalb zu viel mit der Luft in Berührung kommt, so ist es nicht zu vermeiden, dass ein verhältnissmässig grosser Theil desselben sich verflüchtigt und damit zugleich etwas Fuselöl mit hinwegführt. Das Chloroform hingegen ist als bedeckte Schicht viel mehr vor Verflüchtigung geschützt und extrahirt überdies das Fuselöl auch besser, sogar vollständig. Aether würde bei der Oxydation des Fuselöls dieses nicht genügend mit der Oxydationsmischung in Berührung bringen, weil er über derselben geschichtet ist, während das schwerere Chloroform das Fuselöl in der Wärme leicht in die Chromsäureschicht eindringen lässt.

Trotzdem ich die Anwendung des Chloralchloroforms befürworte, so macht dasselbe die Methode doch keineswegs kostspielig, weil man das Chloroform mit nur unbedeutendem Verlust wiedergewinnt und zu dem gleichen Zweck wieder gebrauchen kann.

Einem Verlust an Fuselöl durch Verflüchtigung wird dadurch vorgebeugt, dass er erst von seinem Lösungsmittel befreit wird, nachdem es zu Valeriansäure oxydirt und diese an Baryt gebunden worden ist.

Ich habe versucht, für das Chloralchloroform das gewöhnliche, für den chirurgischen Gebrauch bestimmte, also ziemlich reine Chloroform zu benutzen. Obgleich es mit Schwefelsäure geschüttelt, dieses kaum färbte, so erwies es sich doch, wenigstens zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Fuselöl, als nicht rein genug, weil seine Verunreinigungen nach Oxydation mit dem Chromgemisch flüchtige Säuren, darunter Valeriansäure, liefern. Wenn man es aber, wie ich weiter unten angeben werde, vorher genügend gereinigt hat, so kann es zur Bestimmung von Fuselöl dienen. Da es sich aber viel schwerer reinigen lässt als das Chloralchloroform, so ist dieses trotz des höheren Preises immer vorzuziehen.

Auch Chloralchloroform ist nicht rein genug, um ohne Weiteres für genauere Bestimmungen tauglich zu sein, während es für weniger genaue Untersuchungen auch ungereinigt benutzt werden kann. Der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure unterworfen, giebt es geringe Mengen flüchtiger Säuren, unter welchen Buttersäure, Ameisensäure und Essigsäure aber keine Valeriansäure sich constatiren liessen. Es lässt sich aber so gut reinigen, dass es für unsern Zweck den strengsten Anforderungen genügt. Zu dem Ende behandelte ich circa 220 ccm Chloralchloroform mit 3.5 g Kaliumbichromat, 1.4 g Schwefelsäure und etwas Wasser in fest verschlossener Flasche auf dem Wasserbade 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln bei 85° C., destillirte das Chloroform ab, schüttelte es mit circa 1 g Baryum-

carbonat, welches in Wasser aufgeschlämmt worden war, digerirte das Ganze noch eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler und destillirte endlich das Chloroform ab. Da ich mit demselben die Schärfe meiner Methode prüfen wollte, so begnügte ich mich hiermit noch nicht, sondern schüttelte das Chloroform noch mit Sodalösung, wusch es mit Wasser aus, behandelte es mit frisch geglühter Thierkohle und rektificirte es nach dem Abfiltriren auf dem Wasserbade vorsichtig mit Zurücklassung eines Restes. Dieses Chloroform erwies sich als rein genug. Denn, nachdem ich es abermals mit dem Oxydationsgemisch und darauf mit Baryumcarbonat auf obige Weise behandelt hatte, erhielt ich schliesslich aus der, Baryt enthaltenden, wässerigen Lösung einen Abdampfrückstand, in welchem sich nach Ausweis der Analyse das Chlor und Baryum zu reinem Chlorbaryum ergänzten. Es enthielt also keinen überschüssigen, mit einer organischen Säure verbundenen Baryt.

Gewöhnliches Chloroform zeigte dieses Kriterium der Brauchbarkeit erst nach mehrmaliger Oxydation und ziehe ich deshalb das Chloralchloroform vor.

Zur Prüfung meines Verfahrens bedurfte ich ferner eines chemisch reinen Weingeistes. Bei der Darstellung eines solchen machte ich die Erfahrung, dass die Gewinnung desselben ungewöhnliche Schwierigkeiten bereitet. Denn die gewöhnlichen Reinigungsverfahren gaben stets ein Produkt, welches Fuselöl durch Bildung von Valeriansäure erkennen liess. Auf folgende Weise aber gelang es mir, 90procentigen käuflichen Alkohol vollständig zu reinigen.

Solchen entwässerte ich mit Aetzkalk, behandelte das Destillat mit frisch geglühter Thierkohle, liess das Filtrat mit ein wenig Höllesteinlösung einen Tag stehen, destillirte ab — es hatte sich etwas reducirtes Silber abgeschieden —, schüttelte das Destillat mit trockenem Chlorcalcium und rektificirte über trockenem Natriumcarbonat, wobei Vorlauf und Nachlauf beseitigt wurden, während ca. $\frac{3}{4}$ Theil der mittleren Fraktion genommen wurde. Dieser Alkohol, mit gereinigtem Chloralchloroform auf Fuselöl untersucht, liess keine Valeriansäure mehr erkennen, sondern ergab zuletzt reines Chlorbaryum, womit seine Reinheit erwiesen war.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass reiner Alkohol, sowohl unverdünnt als auch verdünnt, so gut wie gar nicht riecht, sondern nur einen gewissen scharfen Reiz auf die Schleimhäute hervorruft.

Ich bereitete nun mit diesem Weingeist durch Vermischen mit Wasser einen 30procentigen Brantwein, fügte auf 1000 g, 0.5 g käufliches Fuselöl hinzu und analysirte 150 g dieses Gemisches in angegebener Weise. Ich will hier noch hervorheben, dass für die Ausschüttlung mit Chloroform zweckmässig der Brantwein auf 12 bis

15 Gewichtsprocente verdünnt werde. Die Oxydation geschah mit 5 g Kaliumbichromat und 2 g Schwefelsäure. Ich wiederhole, dass die Baryt enthaltende Lösung nach dem Abdestilliren des Alkohols nicht sogleich vom überschüssigen Baryumcarbonat abzufiltriren ist, weil diese Lösung etwas Baryumbicarbonat enthält. Sie muss deshalb vorher auf ein kleines Volumen abgedampft werden. Der valeriansaures Baryum enthaltende Trockenrückstand ist bei 100° zu trocknen.

Der Barytgehalt — nach Abzug des Baryumchlorids — betrug 42,1 pCt. und hieraus berechnete sich, auf Amylalkohol bezogen, 0,51 pro Mille Fuselöl.

Bei dieser Analyse zeigte sich wieder ein intensiver Valeriansäuregeruch.

Dass der Branntwein alles Fuselöl an das Chloroform abgegeben hatte, erhellt daraus, dass der vom Chloroform getrennte Branntwein bei wiederholter Untersuchung keine Valeriansäure mehr erkennen liess und das Baryumsalz nur noch reines Chlorbaryum war.

Endlich fügte ich zu 1000 g des 30procentigen gereinigten Wein- geistes 0,1 g käufliches Fuselöl und analysirte 150 g dieser Mischung, wozu ich 2,5 g Kaliumbichromat und 1 g Schwefelsäure verwandte. Trotz dieser kleinen Quantität Fuselöl staunt man über den kräftigen Geruch der bei der Untersuchung resultirenden Valeriansäure. Man kann daraus schliessen, dass man noch viel kleinere Bruchtheile von Fuselöl erkennen kann, wovon ich mich auch thatsächlich auf qualitativem Wege überzeugt habe.

Nach Abzug des Chlorbaryums ergab der Trockenrückstand einen Gehalt von 42,1 pCt. Baryt, woraus sich 0,102 pro Mille Fuselöl berechnete.

Man darf also dieser Methode einen genügenden Grad von Genauigkeit zugestehen.

Bei noch kleineren Mengen Fuselöl würde nothwendig die doppelte Quantität Branntwein in Arbeit zu nehmen sein.

Ein Mal ist es mir vorgekommen, dass ein von einem Weinhändler bezogener 90procentiger Sprit bei der qualitativen Prüfung keine Valeriansäure, sondern statt deren Buttersäure ergab.

Ich lasse es dahingestellt sein, ob diese Säure dem künstlichen Zusatze eines Aethers derselben oder einem natürlichen Fuselöle zuzuschreiben ist. Sei es, dass die Buttersäure als solche in dem Sprit vorhanden war, sei es, dass sie erst aus Butylalkohol sich gebildet hatte, oder auch Beides der Fall war, so würde die quantitative Analyse doch ein ziemlich gutes Resultat geben, da das Molekulargewicht

der Buttersäure, das ist 88, gleich ist dem des Amylalkohols, und das des Butylalkohols, also 74, nicht zu weit von jenem differirt.

Qualitative Untersuchung.

Wie ich schon in meinem ersten Berichte angeführt hatte, verfährt man bei der qualitativen Prüfung auf Fuselöl in gleicher Weise, nur dass man in den meisten Fällen die Ausschüttelung nicht so oft zu wiederholen braucht und sich mit der Zersetzung des Baryumsalzes durch verdünnte Salpetersäure begnügen kann, um den Säuregeruch zu erkennen. Einfacher kann man auf folgende Weise verfahren.

Circa 30 bis 40 g Branntwein verdünnt man auf ungefähr 12 bis 15 pCt. mit Wasser, schüttelt diese Flüssigkeit mit ca. 15 ccm gereinigten Chloralchloroforms aus, schüttelt die abgetrennte Chloroformschicht noch ein Mal mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt sie nach Abscheidung von dem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, bis der Chloroformgeruch eben verschwunden ist. Den Rückstand übergießt man mit wenig Wasser, fügt 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure hinzu und dann allmählich so viel einer Lösung von Kaliumhyper-manganat, dass die Mischung nach 24 Stunden noch roth ist. Man lässt sie in einem verkorkten Reagensglase ruhig stehen. Bald bemerkt man den Geruch nach Valeraldehyd, der später valeriansaurem Amyläther Platz macht, bis zuletzt (nach ca. 24 Stunden) reiner Valeriansäuregeruch übrig bleibt, den man dann durch Wärme noch mehr hervortreten lassen kann. Alle drei Verbindungen lassen sich deutlich der Reihe nach unterscheiden. Selbst wenn der Chloroformrückstand keinen qualificirbaren Geruch besass, dann konnte man damit noch den charakteristischen Valeriansäuregeruch erzeugen. Dieser ist bei schon verhältnissmässig kleinen Mengen Fuselöl so kräftig, dass die Valeriansäure selbst durch manche fremde Gerüche nicht maskirt wird. Aetherisches Kümmelöl zum Beispiel, welches ich einem verdünnten Alkohol in solcher Menge zugesetzt hatte, dass derselbe einem natürlichen Kümmelbranntwein ähnlich war, vermochte nicht den Valeriansäuregeruch zu übertönen, sondern liess diesen zweifellos erkennen.

Hamburg, im Juli 1882, Laboratorium des Verfassers.