

Die analytischen Daten wurden aus Präparaten, welche von verschiedenen Darstellungen herrührten, erhalten, da die Ausbeute an Cholin aus den Organen einer Leiche sehr gering war. Dass das von mir aus den Leichen dargestellte Cholin nicht etwa bei dem Eindampfen aus dem Lecithin abgespalten wurde, sondern in der That präformirt in den Leichen sich findet, geht daraus hervor, dass es mir nicht gelungen ist, aus einem so lecithinreichen Organe wie es das Gehirn ist bei längerem Erwärmen mit zweiprocentiger Salzsäure das Cholin daraus abzuspalten, während Neuridin dadurch erhalten werden konnte. Nur erst bei längerem Einwirken von concentrirter Salzsäure wurde Cholin daraus gewonnen. So weit ich sehe, scheint ausser dem Cholin im allerersten Stadium der Verwesung der Leichen kein anderes basisches Produkt vorzukommen.

Bei fortschreitender Fäulniss scheinen auch giftigere Produkte aufzutreten. So ging einmal bei der Verarbeitung von Leichentheilen, die ca. 4 Tage alt waren und faulig rochen, in den Alkohol eine Substanz über, die Kaninchen und Meerschweinchen in geringer Menge subcutan eingespritzt, exquisite muskarinähnliche Wirkung hervorrief. Die Analyse eines aus diesem giftigen Produkte dargestellten wasserfreien Platindoppelsalzes, welches äusserst schwerlöslich war, ergab 30.54 pCt. Platin, während das Platindoppelsalz des Muscarins wasserfrei 30.41 pCt. Platin verlangt. Ob hier in der That Muscarin vorliegt, und ob ausserdem noch andere giftige basische Produkte bei der Fäulniss innerer Theile von menschlichen Leichen sich bilden, werden im Gange befindliche Untersuchungen ergeben.

#### 590. H. Klinger und R. Pitschki: Ueber den Siegburgit.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. November.)

Den Namen Siegburgit hat v. Lasaulx <sup>1)</sup> 1875 einem fossilen, von Ihm zuerst beschriebenen Harze gegeben, welches mit Sand zu nierenförmigen, knolligen Gebilden verbunden in dem Braunkohlensande vorkommt, der bei Troisdorf und Siegburg über Braunkohlenflötzen lagert. Die grauweissen, ziemlich festen Concretionen waren durch ihre Brennbarkeit den Sandgrubenarbeitern schon seit Langem aufgefallen und da sie, angezündet, einen starken aromatischen Geruch entwickeln, fanden sie als »Mergelmännche« oder »brennbare Steine«

<sup>1)</sup> Neues Jahrbuch f. Miner. 1875, 128; Jahresber. für 1875, 1247.

nicht nur beim Kartoffelrösten und Kaffewärmen Verwendung; sie wanderten auch in die Weihrauchkessel der nahen Ortschaften.

Manche von diesen Knollen enthalten Harz und Sand in äusserst feiner Vertheilung, so dass ihre Bruchflächen dem unbewaffneten Auge ganz homogen erscheinen; in anderen findet sich das Harz in erbsengrossen braungelben Stücken abgelagert, deren Härte v. Lasaulx zu 2—2.5 bestimmte. Den Sandgehalt fand v. Lassaulx sehr wechselnd: zu 61.13 (I) und 45.72 (II) pCt.; auch die Zusammensetzung des Harzes ist nach ihm grossen Schwankungen unterworfen:

	I.	II.
C	85.139	81.37 pCt.
H	7.904	5.26 »
O	6.957	13.37 »

Aus dem grüngelben Destillate der Konkretionen schied sich keine Bernsteinsäure ab.

Im Laufe des vergangenen Sommers wurden wir zufällig auf diese »brennbaren Steine« aufmerksam gemacht und durch die gütige Vermittlung des Hrn. Klein, Pächters und Besitzers Siegburger Sandgruben, war es uns möglich, 7—8 kg davon zu sammeln.

Der durch v. Lasaulx gegebenen Beschreibung der physikalischen Eigenschaften haben wir nichts hinzuzufügen; den Sandgehalt fanden wir beträchtlich höher, offenbar weil wir Durchschnittsproben von 5 kg des feingepulverten Materials analysirten. Die Proben waren 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet worden.

	I.	II.
Asche	72.42	72.07 pCt.

Andeutungen über die Natur des Harzes erhielten wir sehr bald durch Untersuchung der Destillationsprodukte. Wir erhitzten circa 4 kg des gepulverten Materials in Portionen von 50—60 g in entsprechend grossen Fraktionskölbchen unter gewöhnlichem Druck; einige Versuche bei vermindertem Druck gaben nicht andere Resultate. Die Hitze wurde sehr allmählich bis zur Rothgluth gesteigert, so dass die Destillation von 50—60 g ungefähr 50 Minuten in Anspruch nahm. Anfangs geht eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit über, später eine dickflüssige dunkelgefärbte; die Masse im Kolben schmilzt zuerst, wird dann wieder fest und schliesslich bleibt eine grauschwarze, sandige Masse zurück. Aus 600 g Rohmaterial haben wir auf diese Weise 113 ccm einer leichten öligen und 10 ccm einer wässrigen, sauer reagirenden Flüssigkeit gewonnen.

Die vereinigten Destillate schüttelten wir wiederholt mit mässig concentrirter Sodalösung; durch Einleiten von Kohlensäure und Ausschütteln mit Aether entfernten wir aus der alkalischen Flüssigkeit noch eine geringe Menge harzig-ölicher Substanz und erhielten dann

beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen flockig-krystallinischen, gelblich-weissen Niederschlag von Zimmtsäure. Durch Ueberführen in das Natronsalz und Umkrystallisiren der wieder abgetrennten Säure aus verdünntem Alkohol gewannen wir glänzende, sehr schwach gelblichgefärbte Schuppen, die bei  $131-132^{\circ}$  schmolzen und durch Oxydationsmittel — verdünnte Salpetersäure, Bleisuperoxyd, Chromsäuregemisch — in Benzaldehyd resp. Benzoëssäure übergeführt wurden. Die Analysen ihres Siberales zeigten indessen, dass die Säure noch nicht ganz rein war.

	Gefunden			Berechnet
Ag	41.76	41.76	41.78	42.33 pCt.

Hartnäckig haften ihr Spuren einer öligen Substanz an; zur Reinigung wurde das Silbersalz durch heisse Salzsäure zersetzt; die so gewonnenen glänzend weissen Blättchen schmolzen bei  $132^{\circ}$  und die Analyse des aus ihnen dargestellten Silbersalzes lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Ag	42.44	42.33 pCt.

Aus Alkohol krystallisirte die Säure in grossen Prismen, über deren Messung Hr. Dr. Hintze so freundlich war, uns Nachstehendes mitzutheilen:

»Die mir vorliegenden Krystalle von Zimmtsäure zeichnen sich durch ihre Grösse aus; Dimensionen bis zu  $2:3:7$  mm. Glatt und glänzend ist an den Krystallen aber nur die Symmetrie-Ebene  $\infty P \infty (010)$ , welcher eine vollkommene Spaltbarkeit entspricht. Die anderen Flächen  $\infty P \infty (100)$  und  $P \infty (011)$  sind matt und gerundet. Mit dem Reflexionsgoniometer konnte nur gemessen werden der Winkel  $(010) (011) = \infty P \infty : P \infty$ , welcher an verschiedenen Krystallen von  $107^{\circ} 36' - 106^{\circ} 25'$  gefunden wurde. Dem entsprechen die von Schabus<sup>1)</sup> und G. Rose<sup>2)</sup> beobachteten Werthe von  $107^{\circ} 23'$  und von  $107^{\circ}$ .

Nachdem Zimmtsäure<sup>3)</sup> aufgefunden worden war, lag es nahe, in den öligen Destillaten nach Styrol zu suchen. In der That gaben schon die rohen Destillate mit Brom ein krystallisirtes Bromid und durch wiederholte Rektification gewannen wir eine bei  $141-145^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Styrols besass. Das aus ihr dargestellte Bromid schmolz bei  $68-69^{\circ}$  und war in Al-

<sup>1)</sup> Wiener akadem. Berichte, Juli 1850.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 31, 269.

<sup>3)</sup> Aus 600 g Knollen wurden 4.4 g Zimmtsäure gewonnen.

kohol und Aether leicht löslich; sein Bromgehalt entsprach dem von der Formel  $C_6H_5 \cdot C_2H_3Br_2$  verlangten:

	Berechnet	Gefunden
Br	60.61	60.58 pCt.

Aus 600 g der Konkretionen haben wir 25 g Styrol vom Siedepunkt  $143-145^{\circ}$  erhalten. Ein grosser Theil des Styrol polymerisirt sich überdies beim Destilliren, und vor allem bei der Rektifikation der Rohöle bleibt eine beträchtliche Menge schwarzer, glasig erstarrender Substanz zurück, die wahrscheinlich aus unreinem Metastyrol besteht.

Neben Styrol und Zimmtsäure bilden sich bei der Destillation des Sieburgits noch Verbindungen, die theils niedriger theils höher wie Styrol sieden. Unter den ersteren fanden wir Benzol und Toluol; das Benzol jedoch nur in so geringer Menge, dass wir es nur qualitativ, durch Ueberführen in Anilin, nachweisen konnten. Das aus dem Toluol dargestellte Toluidinchloroplatinat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
Pt	30.67	31.12	31.02 pCt.

Die zwischen  $120-140^{\circ}$  übergehenden Produkte und ebenso die von  $150-360^{\circ}$  siedenden Antheile haben wir noch nicht untersucht; unter den letztgenannten findet sich auch in sehr geringer Menge ein Anthracen-ähnlicher Körper (Schmelz.  $208^{\circ}$ ).

Unsere Versuche aus den Konkretionen durch Lösungsmittel einen wohl charakterisirten Körper zu erhalten, haben bis jetzt zu endgültigen Resultaten noch nicht geführt. Wässrige Sodalösung nahm sehr wenig Zimmtsäure auf; Alkohol, Aether und Benzol entzogen dem fein gepulverten Rohmaterial (100 und 200 g) im Extraktionsapparat kleine Quantitäten harziger und amorpher Substanz, in der wir Styrcin nicht nachweisen konnten; Chloroform entzog ein Harz, welches zu einer bröcklichen gelbgrauen Masse erstarrt; in dieser fanden wir 75.25 pCt. Kohlenstoff und 7.1 pCt. Wasserstoff. Die mit Chloroform oder Benzol behandelten Konkretionen quollen auf; die Hauptmenge des Sandes scheidet sich ab, überlagert von einer gallertartigen Masse, die beim Trocknen grau und schnöde wird. Vielleicht der Hauptmenge nach Metastyrol; wenigstens erhielten wir durch Destillation aus ihr neben Zimmtsäure beträchtliche Mengen von Styrol.

Diese Resultate drängen die Vermuthung auf, dass in dem Sieburgit ein fossiler Storax vorliege und die Frage nach der Herkunft desselben würde leicht zu beantworten sein, da O. Weber 1857 bei Rott, Orsberg, Quegstein und Allroth, also in der Nähe von Sieburg

<sup>1)</sup> Palaeontogr. 1857, II, 120; vergl. v. Dechen, Erläuterungen II, 621.

und Troisdorf, Fragmente resp. Abdrücke von Liquidambar europaeum Bgt. gefunden hat<sup>1)</sup>).

Der Sieburgit gewinnt dadurch und weil er eines der wenigen fossilen Harze ist, in denen man aromatische Verbindungen nachgewiesen hat, ein erhöhtes Interesse; Zimmtsäure und Styrol sind in ihm zum ersten Male »fossil« aufgefunden; auch als Quelle zur Darstellung des letzteren dürfte er Beachtung verdienen.

Seine Untersuchung wird im hiesigen Institute fortgesetzt.

### 591. Eduard Nordmann: Ueber das Aethenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXX.]

[Vorgetragen in der Sitzung vom 10. November vom Verfasser.]

Vor einiger Zeit hat Hr. F. Tiemann<sup>1)</sup> eine eigenthümliche Reaction kennen gelehrt, welche bei der Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin und Nitrilen eintritt. Von demselben Autor ist die chemische Natur der als Amidoxime bezeichneten Verbindungen von gleichartiger Zusammensetzung, welche bei dieser Reaction entstehen, in einer mit P. Krüger<sup>2)</sup> gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung weiter erörtert und darauf hingewiesen worden, dass ein Amidoxim schon früher mittelst derselben, damals allerdings nicht als allgemein auf Nitrile anwendbar erkannten, Reaction dargestellt worden ist, nämlich das Amidoxim von denkbar einfachster Zusammensetzung, das von dem kohlenstoffärmsten Nitril, der Blausäure, sich ableitende Methenylamidoxim, welches W. Lossen und P. Schifferdecker<sup>3)</sup> unter dem Namen Isuretin bereits vor einer Reihe von Jahren beschrieben haben. Hr. Prof. Tiemann hat mich veranlasst, die Hydroxylaminreaction auf das Acetonitril auszudehnen, und theile ich im Folgenden die Resultate mit, welche ich bei den nach der bezeichneten Richtung unternommenen Versuchen erhalten habe.

#### Aethenylamidoxim, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O.

Von dem Acetonitril ausgehend gelangt man mittelst der Hydroxylaminreaction zu dem Aethenylamidoxim, dem nächst höheren Ho-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 126.

<sup>2)</sup> Ibid. XVII, 1685.

<sup>3)</sup> Liebig's Annalen CLXVI, 295.