

XLVII.

Ueber das Fenchelöl, Sternanisöl und Anisöl.

Von

AUGUST CAHOURS.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Juillet 1811. p. 274.*)

Bekanntlich bestehen die meisten flüchtigen Oele, so wie die fetten Oele, aus zwei Theilen, einem, der bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest, und einem andern, der bei dieser Temperatur flüssig ist. Da diese festen Oele gewöhnlich die Eigenschaft besitzen, zu krystallisiren und sich bei bestimmten Temperaturen zu verflüchtigen, so können sie als reine Stoffe betrachtet werden, während diess nicht der Fall mit den flüssigen Oelen ist, welche meistens aus Gemengen von mehreren Substanzen bestehen, die sich nur mit grosser Schwierigkeit von einander trennen lassen, wegen der Analogie der Eigenschaften, die sie besitzen, und weil sie sich unter dem Einflusse der Wärme leichter verändern. Mehrere dieser festen Oele, wie z. B. der Campher, das Coumarin, der feste Theil des Münzöles, sind sorgfältig studirt worden und zeigen sehr interessante Reactionen. In dieser Abhandlung habe ich mich 1) mit dem festen Theile des Anisöles, Fenchelöles und Sternanisöles, 2) mit dem Oele des bittern Fenchels (*fenouil amer*) beschäftigt.

Durch die auf das Sorgfältigste mit verschiedenen Exemplaren ausgeführten Analysen und durch vielfältige chemische Reactionen habe ich mich, wie ich in dieser Abhandlung zeigen werde, von der Identität der festen Oele des Anises, Sternanises und des Fenchels überzeugt. Sobald diese Sache erwiesen war, habe ich mich einzig und allein mit dem Anisöle beschäftigt, weil es diese feste Substanz in grösserer Menge und zu einem niedrigeren Preise liefert. Aber alle in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen lassen sich eben so gut auf die anderen beiden Oele anwenden.

Um mir festes Anisöl im Zustande der Reinheit zu verschaffen, befolgte ich folgendes Verfahren: Rohes käufliches Oel, welches mehr als $\frac{4}{5}$ von dieser Substanz enthält, wurde zwischen doppelten Lagen von Lüschnapier gepresst, bis das letztere nicht mehr fleckig wurde, worauf das Oel mit Alkohol

338 Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

von 0,85 behandelt wurde, der es auflöst. Krystallisirt man es in Alkohol noch zwei- oder dreimal um, so erhält man ein vollkommen reines Product, welches folgende Charaktere besitzt: Es ist eine weisse Substanz, welche in äusserst glänzenden Blättchen krystallisirt. Ihr spec. Gew. ist fast dem des Wassers gleich. Es besitzt einen weit schwächern und angenehmeren Anisgeruch als das rohe Oel. Es ist, besonders bei 0°, sehr zerreiblich, kommt gegen 18° C. in Fluss und bei 222° in's Sieden. Bei dieser Temperatur verflüchtigt es sich ganz, wobei es nur eine geringe Veränderung erleidet. Dessenungeachtet wird es gelb, und die Zahlen, welche man bei Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes erhält, entfernen sich ziemlich von denen, welche die Analyse giebt, so dass man in diesem Falle sich jener Bestimmung nicht als Controle bedienen kann.

Da ich erwartete, dass zwischen dieser Substanz und dem Campher eine Analogie bestehe, unterwarf ich sie einer genauen Untersuchung. Ich will hier in der Kürze die Reactionen angeben, welche sie beim Zusammentreffen mit den verschiedenen chemischen Agentien erzeugt. Wird die Substanz sehr lange Zeit dem Zutritte des Sauerstoffes oder der atmosphärischen Luft, mögen sie nun trocken oder feucht sein, ausgesetzt, so erleidet sie, so lange sie im festen Zustande ist, keine Veränderung. Wird sie aber im flüssigen Zustande erhalten, so verändert sie sich nach und nach und verliert endlich die Eigenschaft, zu krystallisiren. Setzt man den Versuch 2 Jahre lang fort, so wird sie endlich, wie Theodor v. Saussure bewiesen hat, verharzt.

Chlor und Brom reagiren kräftig auf diese Substanz und erzeugen Producte, welche von dem Oele durch Substitution abgeleitet werden. Die Aetzalkalien, in concentrirter Auflösung und siedend, äussern keine Wirkung auf sie, selbst bei einem mehrstündigen Zusammensein. Ihre weingeistige Auflösung verhält sich auf dieselbe Weise. Man kann selbst das Oel mit den im festen Zustande befindlichen Alkalien bei der Temperatur zusammenbringen, wobei es in's Sieden kommt, ohne dass es sich dadurch verändert. Wenn man aber der von Dumas und Stass in ihren Untersuchungen über die gegenseitige Wirkung der Alkalien und der Alkohole angewandten Methode folgt, so bemerkt man, dass das Oel sich verändert und ein eigenthüm-

liches saures Product giebt, welches ich unglücklicher Weise keiner Untersuchung unterwerfen konnte, da ich mir eine zu geringe Menge davon auf diese Weise erzeugen konnte. Ich begnüge mich, die Thatsache hier anzuführen, indem ich es anderen Chemikern, die glücklicher sind als ich, überlasse diese Substanz zu studiren.

Die starken Säuren, wie z. B. die Schwefelsäure, die Phosphorsäure u. s. w., wandeln sie in der Kälte in eine Substanz um, welche mit ihr isomerisch ist. Endlich erzeugen die oxydierenden Säuren, wie z. B. die Chromsäure und besonders die Salpetersäure, interessante Resultate, über welche ich mich weitläufiger auslassen will, wenn ich von der Wirkung der Salpetersäure auf das Oel besonders handeln werde.

Um das wirkliche Aequivalent des Anisöles zu finden, bestimmte ich die Dichtigkeit seines Dampfes. Fünf ziemlich mit einander übereinstimmende Versuche gaben mir Zahlen, welche mit den aus der Elementaranalyse abgeleiteten übereinkommen, wenn man das alte Atomgewicht des Kohlenstoffes annimmt und die Substanz mit chlorsaurem Kali verbrennt, die aber auf keine Weise mit dem neuen Atomgewicht übereinstimmen können. Ich war, wie ich bekennen muss, lange Zeit in Verlegenheit, denn die auf eine gezwungene Weise aus der Analyse und der Dichtigkeit des Dampfes sich ergebende Formel war ziemlich sonderbar, und diess hinderte mich lange Zeit, diese Resultate bekannt zu machen. Indem man die Dichtigkeit des Dampfes bei Seite setzt, welche in diesem Falle nicht als Controle dienen kann, und sich nur an die Zahlen hält, welche sich aus der Analyse ergeben und die sehr gut mit denen übereinstimmen, welche man aus der Absorption des Chlorwasserstoffgases ableitet, so wird man auf eine Formel geleitet, welche vor einigen Jahren von Dumas angenommen worden war und die dadurch merkwürdig ist, dass sie identisch ist mit der des römischen Kümmelöles, was gewiss nicht sehr in Verwunderung setzt, wenn man bedenkt, dass die beiden Samen, welche diese Oele geben, einer und derselben Familie, der der Dolden, angehören. Ich legte seit dieser Zeit grossen Werth auf das vergleichende Studium dieser beiden Körper, welche, wie man im Verlaufe dieser Abhandlung sehen wird, ganz verschiedene Reactionen geben.

340 Ca hours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

Ich will jetzt die verschiedenen Resultate angeben, welche mir die Analyse dieser Substanz gegeben hat:

I. 0,400 festes Oel, durch zwei Krystallisationen in Alkohol gereinigt, gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser 0,289
Kohlensäure 1,189.

II. 0,440 von demselben Producte gaben mir:

Wasser 0,320
Kohlensäure 1,306.

III. 0,520 einer andern Probe gaben mir:

Wasser 0,392
Kohlensäure 1,541.

IV. 0,360 festes Sternanisöl, durch zwei Krystallisationen in Alkohol gereinigt, gaben mir:

Wasser 0,264
Kohlensäure 1,069.

V. 0,385 festes Fenchelöl, welches einer ähnlichen Reinigung unterworfen worden war, gaben mir:

Wasser 0,279
Kohlensäure 1,144.

Diess giebt auf 100 Theile:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	81,08	80,91	80,82	80,98	81,03
Wasserstoff	8,00	8,08	8,36	8,15	8,02
Sauerstoff	10,92	11,01	10,82	10,87	10,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dieses Resultat stimmt völlig mit der Formel $C_{20}H_{24}O_2$ überein.

C_{20}	=	1500	81,08
H_{24}	=	150	8,10
O_2	=	200	10,82
		1850	100,00.

Ich will das, was ich zu sagen habe, damit beschliessen, dass ich die Zahlen gebe, welche ich aus der Absorption der Chlorwasserstoffsäure durch das Oel abgeleitet habe. Bekanntlich hat Dumas durch Verbindung dieses Mittels mit der Dichtigkeit des Dampfes das wirkliche Aequivalent des Camphers so gut bestimmt.

Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl. 341

I. 1,150 Gr. festes Anisöl wurden in eine Eprouvette über Quecksilber gebracht und dem Zutritte von trockenem Chlorwasserstoffgase ausgesetzt. Die Absorption des sauren Gases betrug 182 Cb. C. bei einer Temperatur von 0° und unter dem Luftdrucke von 0,761 Mm., was auf die Temperatur von 0° und auf den Normalluftdruck von 0,760 Mm. reducirt, 176,1 Cb. C. für das Volumen des absorbirten Gases giebt, was auf 100 Th. der Verbindung 19,80 an Gewicht ausdrückt. Nun lässt sich aber durch die Proportion:

$$19,80:80,20=455,1:x$$

daraus ableiten: $x=1843,5$.

II. 0,900 Gr. festes Anisöl, in dieselben Umstände wie das vorige versetzt, absorbirten 146,5 Cb. C. Chlorwasserstoffgas bei einer Temperatur von 12° und unter einem Luftdrucke von 0,749, was auf die Temperatur 0° und den Normalluftdruck 0,760 reducirt, 138 Cb. C. als das Volumen des absorbirten Gases giebt, entsprechend an Gewicht 0,223 Gr. oder 19,86 auf 100 Th. der Verbindung. Nun giebt aber folgende Proportion:

$$19,86:80,14=455,1:x$$

das Resultat: $x=1836,4$.

Die aus diesen Versuchen abgeleiteten Zahlen, so wie die durch die Analyse gegebenen, leiten daher auf $C_{20}H_{24}O_2$ als rationelle Formel dieser Verbindung.

Bromanisal.

Ich bezeichne mit diesem Namen die aus der Wirkung des Broms auf das feste Anisöl entstehende krystallisirte Substanz. Wenn man allmählig Brom auf das Oel giesst, so entwickelt jeder Tropfen, welcher damit zusammentrifft, eine sehr hohe Temperatur, die Farbe des Broms verschwindet und es entwickeln sich reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure. Setzt man einen geringen Ueberschuss von Brom zu und überlässt die Substanz der Ruhe, so gerinnt sie. Behandelt man das rohe Product mit geringen Mengen von Aether, so entfernt man ein bromhaltiges Oel. Der in siedendem Aether aufgelöste Rückstand setzt beim Erkalten Krystalle ab, die mit ein wenig von dem vorhergehenden Oele verunreinigt sind, wovon man sie leicht dadurch befreien kann, dass man sie zwischen doppelten

342 Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

Lagen von Fließpapier presst und sie von Neuem in Aether krystallisiren lässt.

Diese Substanz, im Zustande der Reinheit erhalten, ist farblos und zeigt sich in Gestalt von ziemlich voluminösen Krystallen, welche viel Glanz besitzen. Sie ist farblos, knistert zwischen den Zähnen, ist unlöslich in Wasser, ein wenig löslich in Alkohol, weit mehr in Aether. Eine Temperatur von nur wenig über 100° reicht hin, um sie zu verändern. Bei der Destillation wird sie völlig zerstört unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Ein Ueberschuss von Brom scheint nicht auf dieselbe zu reagiren. Ich habe ihre Zusammensetzung durch folgende Analysen bestimmt.

I. 0,500 Bromanisal gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,122
Kohlensäure	0,583.

II. 0,470 von demselben Producte gaben mir:

Wasser	0,112
Kohlensäure	0,539.

III. 0,530 einer andern Probe gaben mir:

Wasser	0,127
Kohlensäure	0,612.

Dies giebt auf 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	31,79	31,28	31,50
Wasserstoff	2,70	2,64	2,65.

Dieses Resultat stimmt völlig mit der Formel $C_{20}H_{18}Br_8O_2$ überein. Wirklich hat man:

C_{20}	=	1500,0	31,60
H_{18}	=	112,5	2,40
O_2	=	200,0	4,20
Br_8	=	2934,0	61,80
		<hr/>	
		4746,5	100,00.

Wirkung des Chlors auf das Anisöl.

Die Wirkung des Chlors auf diese Substanz ist weit complicirter als die des Broms. Leitet man trocknes Chlorgas in Anisöl, so wird es schnell absorbirt. Es entwickelt sich viel Wärme, so wie reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure. Wenn man die Producte der Reaction zu verschiedenen Zeiten

analysirt, so findet man, dass sie um so mehr Chlor enthalten, je länger die Substanz der Wirkung dieses Gases ausgesetzt wurde. Die verschiedenen bei dieser Reaction sich bildenden Producte sind bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig, klebrig und bieten keine Bürgschaft für ihre Reinheit dar. Einmal erhielt ich eine Substanz, welche durch ihre Zusammensetzung dem zuvor beschriebenen bromhaltigen Producte entsprach. Diese Substanz ist farblos, besitzt in der Kälte Sirupsconsistenz und zeigt etwas mehr Flüssigkeit in der Wärme. Durch die Destillation wird sie vollständig zersetzt, es entwickelt sich viel Chlorwasserstoffsäure und man findet in dem Destillationsgefäß einen kohligen Rückstand.

Diese Substanz gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,540 Substanz gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,184
Kohlensäure	0,947.

II. 0,430 Substanz gaben mir:

Wasser	0,140
Kohlensäure	0,751.

III. 0,520 über einem Ueberschuss von angelöschtem Kalk destillirte Substanz gaben mir 0,859 Chlorsilber, welches 0,218 Chlor darstellt.

Diese analytischen Resultate, auf 100 Theile gebracht, leiten auf folgende Zahlen:

	I.	II.	III
Kohlenstoff	47,82	47,62	—
Wasserstoff	3,70	3,62	—
Chlor	—	—	41,92
Sauerstoff	—	—	—

Diese Resultate stimmen offenbar mit der Formel $C_{20}H_{18}Cl_6O_2$ überein. Wirklich hat man:

C_{20}	=	1500,0	47,76
H_{18}	=	112,5	3,58
Cl_6	=	1327,8	42,28
O_2	=	200,0	6,38
		<hr/>	
		3140,3	100,00.

Lässt man das Chlor länger reagiren und unterstützt die Reaction durch eine geringe Erhöhung der Temperatur, so wird eine neue Menge von Wasserstoff entzogen, eine äquivalente

344 Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

Menge von Chlor tritt an seine Stelle in die organische Substanz ein und man erhält ein neues flüssiges und, wie das vorige, klebriges Product, von dem es sich durch physische Charaktere durchaus nicht unterscheidet.

Die Analyse dieses Productes leitete mich auf folgende Resultate:

I. 0,420 Substanz gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,116
Kohlensäure	0,615.

II. 0,560 Substanz gaben mir 1,184 Chlorsilber, welches 0,292 Chlor darstellt.

Diese Resultate, auf 100 Theile gebracht, geben:

	I.	II.
Kohlenstoff	39,93	—
Wasserstoff	2,75	—
Chlor	—	52,14
Sauerstoff	—	—

Diese Resultate stimmen offenbar mit der Formel $C_{20}H_{15}Cl_9O_2$ überein. Wirklich hat man:

$C_{20} =$	1500,0	39,63
$H_{15} =$	93,8	2,47
$Cl_9 =$	1991,7	52,61
$O_2 =$	200,0	5,29
	<hr/>	
	3785,5	100,00.

Die Wirkung des Chlors auf das Oel ist wahrscheinlich noch nicht erschöpft, obwohl dieses letztere Product vom Chlor nicht mehr angegriffen zu werden scheint. Hoffentlich aber wird es mir unter dem Einflusse eines starken Sonnenlichtes gelingen, eine neue Menge von Wasserstoff zu entziehen und eine entsprechende Menge von Chlor dafür zu substituiren. Da die verschiedenen Producte, welche aus der Wirkung des Chlors auf das Oel entstehen, weder krystallisiren, noch auch, ohne sich zu verändern, überdestilliren können, so bieten sie keine Bürgschaft für ihre Reinheit dar.

Wirkung der Schwefelsäure auf das Anisöl.

Anisöin.

Wenn man festes Anisöl mit geringen Mengen von concentrirter Schwefelsäure schüttelt, so erhitzt es sich sehr und es

zeigt sich eine schöne blutrothe Färbung. Wird die Säure tropfenweise zugesetzt und lässt man das Gefäss, worin die Operation vorgenommen wird, gehörig erkalten, so erfolgt die Wirkung ganz vollständig, ohne dass sich die geringste Spur von schwefliger Säure entwickelt. Wurde die Säure in beträchtlicher Menge zugesetzt, d. h. die drei- oder vierfache Gewichtsmenge von der des Oeles, so löst sich letzteres vollständig auf. Wenn man die Substanzen 24 Stunden ruhen lässt und man setzt alsdann Wasser zu, so schwimmt auf der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit eine ölige Substanz, welche verändertes Anisöl ist, während ein anderer Theil aufgelöst bleibt und wahrscheinlich eine der Schwefelweinsäure analoge Verbindung ausmacht. Diese Säure bildet mit dem Baryt und dem Kalk gummiartige Substanzen, welche ich nicht untersucht habe. Wird die Säure in weit geringerer Menge zugesetzt, gebraucht man z. B. $1\frac{1}{2}$ Theil Säure auf 1 Theil Oel, so wird letzteres in eine Substanz von harziger Beschaffenheit gänzlich umgewandelt. Lässt man dieselbe lange mit Wasser kochen, so kann man ihr den grössern Theil der Schwefelsäure, womit sie verunreinigt ist, entziehen, aber man kann sie auf diese Weise nicht völlig davon befreien. Man muss, um sie vollkommen rein zu erhalten, zu einer gehörig geleiteten Destillation des rohen Productes seine Zuflucht nehmen. Aber man verliert auf diese Weise viel Substanz. Ein kleiner Theil geht bei der Destillation über, ohne sich zu verändern, während der grössere Theil sich in eine ölige und aromatische Substanz umwandelt, die schwerer als Wasser ist.

Die auf diese Weise gereinigte Substanz, die ich Anisoin nennen will, zeigt sich in Gestalt einer festen, vollkommen weissen, geruchlosen, bei einer Temperatur über 100° schmelzbaren Substanz, welche schwerer als Wasser, in dieser Flüssigkeit unlöslich, kaum löslich in Alkohol, selbst in der Wärme, löslicher in Aether und in den flüchtigen Oelen ist. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, der sie eine schöne rothe Farbe giebt. Wasser fällt sie aus dieser Auflösung. Ihre Auflösung in Aether, der freiwilligen Abdampfung überlassen, setzt sie in Gestalt von kleinen krystallinischen Nadeln ab. Beim Zutritte der Luft stark erhitzt, entzündet sie sich und brennt nach

346 Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

Art der Harze unter Verbreitung eines aromatischen Geruches. Der Destillation unterworfen, verflüchtigte sie sich zum Theil.

Diese Substanz kann sich nicht allein unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure erzeugen, sondern auch beim Zusammentreffen mit anderen starken Säuren und besonders durch die Wirkung der Phosphorsäure.

Einige wasserfreie Chlorüre, z. B. das Zinnchlorid und das Antimonchlorür, können diese Umwandlung gleichfalls bewirken, wie Gerhardt beobachtet hat.

Um die Natur dieser Substanz kennen zu lernen, habe ich sie der Analyse unterworfen und erhielt folgende Resultate:

I. 0,289 Substanz gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,212
Kohlensäure	0,857.

II. 0,345 gaben mir:

Wasser	0,247
Kohlensäure	1,024.

III 0,380 gaben mir:

Wasser	0,277
Kohlensäure	1,130.

Diese Resultate, auf 100 Th. zurückgeführt, geben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	80,87	80,94	81,09
Wasserstoff	8,15	8,03	8,09
Sauerstoff	10,98	11,03	10,82
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Diese Resultate stimmen offenbar mit der Formel $C_{20}H_{24}O_2$ überein. Wirklich hat man:

C_{20}	$=$	1500,0	81,08
H_{24}	$=$	150,0	8,10
O_2	$=$	200,0	10,82
		<u>1850,0</u>	<u>100,00.</u>

Man sieht aus diesen Resultaten, dass das Anisoin eine Zusammensetzung in 100 Theilen besitzt, die mit der des festen Anisöles identisch ist. Daher hat die Schwefelsäure durch ihr Zusammentreffen mit dem Oele eine isomerische Umwandlung veranlasst.

Diese den Einfluss der Schwefelsäure betreffende Thatsache

steht nicht isolirt da. Andere Oele können eine analoge Umwandlung erleiden. Der Campher und das Salicylhydrür bieten Beispiele dafür dar. Es scheint mir rationell, anzunehmen, dass sich bei Reactionen dieser Art beim Zusammentreffen des Oeles und der Säure eine wirkliche Verbindung bildet, die in dem uns beschäftigenden Falle wahrscheinlich durch $\text{SO}_3\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ dargestellt wird. Diese Verbindung würde durch die weitere Wirkung des Wassers zersetzt werden und die Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ erzeugen, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit dem ursprünglichen Oele identisch sein würde und sich davon nur durch die Moleculärordnung unterscheidet.

Von der Wirkung der Salpetersäure auf das Anisöl.

Die Salpetersäure giebt bei ihrer Reaction auf das feste Anisöl je nach dem Grade ihrer Concentration Substanzen, die hinsichtlich ihrer Natur, ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften veränderlich sind.

Wenn man Salpetersäure von einer 36° übersteigenden Concentration anwendet, so erfolgt eine der lebhaftesten Reactionen. Hat man die Temperatur des Gemenges ein wenig erhöht, so entwickeln sich röthliche Dämpfe in reichlicher Menge, und man erhält, aber nicht immer, obwohl man sich diesen Bedingungen unterwirft, eine gelbe barzartige Substanz, über die wir uns sogleich weitläufiger auslassen werden.

Wenn man statt concentrirter Salpetersäure, wie im vorhergehenden Falle, sich der Säure von 34 oder 36° bedient, so entsteht ebenfalls eine sehr lebhafte Wirkung. Das Oel wandelt sich bald in eine röthliche ölige Substanz um, die weit schwerer als Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur klebrig ist und bei der Destillation zerstört wird. Bei längerer Wirkung der Salpetersäure verschwindet die ganze ölige Substanz, und wenn man in diesem Zeitpunkte Wasser auf die saure Flüssigkeit giesst, so setzen sich bald beim Erkalten gelbe Flocken ab, welche eine neue stickstoffhaltige Säure ausmachen, von der ich sogleich sprechen will.

Wenn man sich endlich einer Salpetersäure von $23-24^\circ$ Dichtigkeit bedient, so entsteht eine weit weniger lebhafte Wirkung als in den beiden vorhergehenden Fällen. Es bilden sich

hierbei zwei Producte: eine gelbe harzartige Substanz, von der wir weiter oben gesprochen haben, und eine neue stickstofffreie Säure, die in schönen Nadeln krystallisirt, flüchtig ist, ohne sich zu zersetzen, und die sich ihren Eigenschaften nach an die Benzoësäure und Zimmtsäure anschliesst.

Anissäure.

Mit diesem Namen bezeichne ich das zuletzt genannte saure Product. Um sie im reinen Zustande zu erhalten, muss man das rohe Product mit kaltem destillirtem Wasser waschen, welches sie nur in sehr geringer Menge auflöst. Man löst sie alsdann in Ammoniak auf und lässt das Ammoniaksalz mehrere Male krystallisiren, bis es nicht mehr gefärbt ist. Wenn man dieses Salz mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt, so erhält man ein nicht sehr lösliches Salz, welches nach dem Waschen und Zersetzen durch Schwefelwasserstoff reine Anissäure giebt. Man kann endlich die Reinigung durch Sublimiren beendigen.

Die Anissäure ist im reinen Zustande fest, farblos, geruchlos, in langen Nadeln krystallisirbar, welche viel Glanz besitzen. Kaum löslich in kaltem Wasser, löst sie sich bei der Temperatur des Siedens in dieser Flüssigkeit in ziemlich grosser Menge auf. Auch damit beladenes siedendes Wasser setzt sie in Gestalt von Krystallen beim Erkalten ab.

Sie ist sehr löslich in Alkohol und Aether, mehr in der Wärme als in der Kälte. Sie ist flüchtig, ohne sich zu zersetzen, und bildet mit den Alkalien und den Erden lösliche Salze, welche krystallisiren können. Mit Bleioxyd und Silberoxyd bildet sie nicht sehr lösliche farblose Salze, welche siedendes Wasser beim Erkalten in Gestalt von krystallinischen perlmutterartigen Schuppen absetzt. Diese Säure nähert sich hinsichtlich ihrer Charaktere der Benzoësäure und Zimmtsäure und ist in der That, wie sie, flüchtig, ohne sich zu zersetzen, fällt die Eisenoxydsalze und äussert keine Wirkung auf die Eisenoxydsalze.

Um ihre Zusammensetzung zu bestimmen, unterwarf ich sie der Analyse und erhielt folgende Resultate:

I. 0,300 dieser Säure gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl. 349

Wasser	0,127
Kohlensäure	0,699.

II. 0,440 gaben mir:

Wasser	0,188
Kohlensäure	1,023.

III. 0,250 gaben mir:

Wasser	0,107
Kohlensäure	0,581.

IV. 0,340 gaben mir:

Wasser	0,142
Kohlensäure	0,792.

Diese Resultate, in 100 Th. übergetragen, leiten auf folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	63,52	63,40	63,37	63,53
Wasserstoff	4,70	4,74	4,75	4,65
Sauerstoff	31,78	31,86	31,88	31,82
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate stimmen offenbar mit der Formel $C_{16}H_{14}O_6$ überein. Wirklich hat man:

C_{16}	=	1200,0	63,57
H_{14}	=	87,5	4,64
O_6	=	600,0	31,79
		<hr/>	<hr/>
		1887,5	100,00.

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, nahm ich mehrere Verbrennungen des Silbersalzes vor, welche mir folgende Zahlen gaben:

I. 0,348 bei 120° im luftleeren Raume getrocknetes anis-saures Silberoxyd gaben mir 0,1455 metallisches Silber, was 0,156 Silberoxyd darstellt.

Hieraus lässt sich auf 100 Th. ableiten:

44,83 Silberoxyd,
55,17 organische Substanz
<hr/>
100,00.

II. 0,600 desselben Salzes gaben mir nach dem Verbrennen 0,250 metallisches Silber. Diess stellt 0,269 Silberoxyd dar.

Hieraus ergibt sich auf 100 Theile:

350 Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

44,74 Silberoxyd,
55,26 organische Substanz
<hr/>
100,00.

III. 0,450 anissaures Silberoxyd, welche von einer andern Bereitung herrührten, gaben mir 0,188 metallisches Silber, was 0,202 Silberoxyd darstellt.

Hiernus ergiebt sich auf 100 Theile:

44,88 Silberoxyd,
55,12 organische Substanz
<hr/>
100,00.

Das Mittel hiervon ist:

44,82 Silberoxyd,
55,18 organische Substanz
<hr/>
100,00.

In Absicht auf die Bestimmung des Atomgewichtes leitet diess auf die Zahl 1786,39, welche vollkommen mit der Formel $C_{16}H_{12}O_5$ übereinstimmt, die alsdann die wasserfreie Säure darstellt.

Wirklich hat man:

C_{16}	=	1200
H_{12}	=	75
O_5	=	500
		<hr/>
		1775.

Ich analysirte das Bleisalz und das Silbersalz, die beide bei 120° im luftleeren Raume getrocknet waren. Diese Analysen leiteten mich auf folgende Zahlen:

I. 0,550 Silbersalz, welche 0,394 wasserfreie Säure darstellen, gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,117
Kohlensäure	0,747.

II. 0,670 von demselben Salze, welche 0,370 wasserfreie Säure darstellen, gaben mir:

Wasser	0,143
Kohlensäure	0,911.

III. 0,600 von demselben Salze, welche 0,322 wasserfreie Säure darstellen, gaben mir:

Wasser	0,129
Kohlensäure	0,813.

IV. 0,600 von demselben Salze gaben mir:

Wasser	0,128
Kohlensäure	0,817.

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, geben:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	36,99	37,08	36,95	37,13
Wasserstoff	2,36	2,37	2,39	2,37
Sauerstoff	15,94	15,84	15,95	15,79
Silberoxyd	44,71	44,71	44,71	44,71
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nun gibt aber die berechnete Formel:

C_{16}	=	1200,0	37,19
H_{12}	=	75,0	2,32
O_5	=	500,0	15,51
AgO	=	1451,6	44,98
		<hr/>	<hr/>
		3226,6	100,00.

Analyse des anissauren Bleioxyds.

0,620 dieses Salzes, bei 120° im luftleeren Raume getrocknet, gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,155
Kohlensäure	0,828.

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, geben:

Kohlenstoff	36,43
Wasserstoff	2,77.

Diese Resultate stimmen offenbar überein mit der Formel:

C_{16}	=	1200,0	36,56
H_{14}	=	87,5	2,67
O_6	=	600,0	18,28
PbO	=	1394,5	42,49
		<hr/>	<hr/>
		3282,0	100,00.

Hieraus sieht man, dass das unter denselben Umständen wie das Silbersalz getrocknete Bleisalz hartnäckig 1 At. Wasser zurückhält.

Anisäther.

Um die Zusammensetzung der Anissäure zu controliren, bereitete ich den Aether daraus. Diese Verbindung wird leicht erhalten, wenn man folgende Methode anwendet. Man löst Anis-

352 Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

säure in ihrem 5- oder 6fachen Gewicht von absolutem Alkohol auf und leitet in diese Flüssigkeit, die man beständig bei einer Temperatur von 60—80° erhält, einen Strom von Chlorwasserstoffgas. Unter dem Einflusse dieser Temperatur geht in den Recipienten ein Gemenge von Alkohol und Chlorwasserstoffäther über. Wenn man mit dem Recipienten wechselt und die Flüssigkeit aus der Retorte bis zur Trockne abdestilliren läßt, so erhält man eine weingeistige Flüssigkeit, woraus durch Zusetzen von Wasser eine sehr schwere ölige Flüssigkeit niederfällt. Diess ist unreiner Anisäther. Wäscht man diese Flüssigkeit mit Wasser, welches kohlen-saures Natron aufgelöst hält, nachher zu mehreren Malen mit reinem und warmem Wasser, indem man das auf diese Weise erhaltene Product über geschmolzenem Chlorcalcium trocknet und nachher über Bleioxyd im Ueberschusse destillirt, so erhält man vollkommen reinen Anisäther.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

0,520 Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,294
Kohlensäure	1,273.

Diese Resultate, auf 100 Theile gebracht, geben:

Kohlenstoff	66,76
Wasserstoff	6,28
Sauerstoff	26,96

100,00.

Diese Zahlen stimmen offenbar mit der Formel $C_{16}H_{12}O_5$ + $C_4H_{10}O$ überein.

Wirklich hat man:

C_{20}	=	1500,0	67,03
H_{22}	=	137,5	6,15
O_6	=	600,0	26,82
		<hr/>	
		2237,5	100,00.

Zersetzung der krystallisirten Anissäure bei Gegenwart eines Ueberschusses von Basis.

Die flüchtigen organischen Säuren mit 4 At. Sauerstoff sind in der letztern Zeit einer aufmerksamen Untersuchung unterworfen worden. Die so merkwürdigen Beobachtungen von Mitscherlich und Péligot einerseits über die Zersetzung der

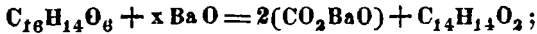
krystallisirten Benzoësäure bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Kalk, und die noch neueren von Dumas und Persoz über die Essigsäure haben auf die Aufstellung folgender Regel geleitet: dass, wenn eine Säure dieser Art in Berührung mit einem Ueberschusse einer starken Basis einer gelinden Wärme ausgesetzt wird, der ganze Sauerstoff der Säure sich mit einer entsprechenden Menge von Kohlenstoff verbindet und Kohlensäure bildet, welche an die Basis tritt, während die übrig bleibenden Elemente, der Kohlenstoff und Wasserstoff, eine binäre Verbindung eingehen, die sich entwickelt. Die Zusammensetzung der letztern ist von der Art, dass, wenn man zu derselben die durch die Basis gebundene Kohlensäure hinzurechnet, man auf die Zusammensetzung der angewandten Säure zurückkommt. Wenn die Mengen von Säure und Basis gehörig gewählt werden, wenn man ferner die Operation mit wenig Substanz auf einmal vornimmt, damit sich die Wärme gleichmässig über alle Theile der Masse verbreiten kann, so sind die Mengen der Zersetzungsproducte genau der Menge von angewandter Substanz gleich. Zum wenigsten habe ich diess bei der Cuminsäure oder der Benzoësäure gefunden. Da diese Thatsache für die Säuren von 4 At. Sauerstoff gehörig dargethan ist, so war es merkwürdig, durch Erfahrung zu untersuchen, ob die flüchtigen Säuren, welche 6 At. Sauerstoff enthalten, sich unter denselben Einflüssen auf gleiche Weise verhalten würden. Da die Anissäure zu dieser Classe von Körpern gehört, so bot sie mir eine Gelegenheit dar, diese Zersetzung zu studiren.

Hier können zwei Fälle eintreten, entweder der ganze Sauerstoff verbindet sich mit einer entsprechenden Menge von Kohlenstoff und bildet Kohlensäure, während die übrigen Elemente eine Verbindung von Kohlenwasserstoff bilden, welche frei wird, oder blos 4 At. Sauerstoff verbinden sich mit einer entsprechenden Menge von Kohlenstoff, und es muss sich alsdann eine ternäre Verbindung entwickeln, welche 2 At. Sauerstoff enthält. Da die erstere Hypothese sich verwirklicht hat, so muss der entstehende Kohlenwasserstoff nur 2 Vol. Dampf statt 4 darstellen, wie diess in den vorhergehenden Fällen geschieht, oder man müsste in dem in Dampf verwandelten Molecüle dieser Verbindung für die Anzahl der Kohlenstoffatome einen Bruch annehmen, wovon mir kein Beispiel bekannt ist.

354 Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

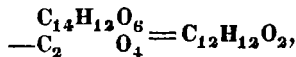
Nach der zweiten Hypothese würde man dagegen eine flüchtige Verbindung von 2 At. Sauerstoff haben, welche 4 Vol. Dampf darstellte.

Die Erfahrung hat die Richtigkeit der letztern Hypothese dargethan, und in dem vorliegenden Falle erhält man folgende Reaction:



was offenbar beweist, dass bei der Zersetzung der flüchtigen Säure von 6 At. Sauerstoff bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Basis unter dem Einflusse der Wärme sich 2 At. Kohlensäure bilden, während die übrigen Elemente, welche eine neutrale ternäre Verbindung bilden, die sich durch die Basis bei der Temperatur nicht zersetzen lässt, wobei die Operation vorgenommen wird, sich im freien Zustande entwickeln.

Ich werde über andere, dieser Gruppe angehörende Säuren und besonders über die Salicylsäure Versuche anstellen. Die aus der Zersetzung dieser letztern Verbindung entstehenden Producte würden bei ihrem Studium viel Interesse darbieten, denn man hätte:



welches entweder das Hydrat des Phenyls von Laurent oder eine mit diesem Körper isomerische Verbindung sein würde. Die so leichte Erzeugung der Kohlenstickstoffsäure mittelst des Salicyls und der von ihm abgeleiteten Körper scheint wirklich anzuzeigen, dass zwischen diesen Verbindungen einige Beziehungen stattfinden könnten. Es würde interessant sein, auch die Zersetzung der Ampelinsäure zu studiren, die mit der Salicylsäure unter denselben Umständen isomerisch ist.

Die durch die Anissäure erhaltene Verbindung, welche ich *Anisol* nenne, ist eine flüssige farblose, sehr bewegliche Substanz, die über 150° in's Sieden kommt, einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether ist. Mit Chlor und Brom zusammengebracht, erzeugt sie krystallisirte und flüchtige Producte, ohne sich zu zersetzen. Die Bromverbindung krystallisirt in voluminösen, sehr glänzenden Tafeln. Salpetersäure erzeugt auch durch ihre Reaction krystallisirte Producte. Die Nordhäuser Schwefelsäure endlich löst das Anisol auf, indem sie eine Weinsäure erzeugt.

Ich werde alle diese Verbindungen in einer nächsten Abhandlung umständlich beschreiben, worin ich das Anisol einer genauen Untersuchung unterwerfen will.

Bei der Analyse gab mir diese Substanz folgende Resultate:

I. 0,415 Gr. Anisol gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,256
Kohlensäure	1,187.

II. 0,382 Gr. gaben:

Wasser	verloren
Kohlensäure	1,097.

III. 0,480 Gr. gaben:

Wasser	0,284
Kohlensäure	1,380.

Diese Resultate, auf 100 Theile gebracht, geben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	77,99	78,32	78,39
Wasserstoff	6,85	—	6,58
Sauerstoff	15,16	—	15,03
	100,00		100,00.

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ überein.

Wirklich hat man:

C_{14}	=	1050,0	78,50
H_{14}	=	87,5	6,55
O_2	=	200,0	14,95
		<u>1337,5</u>	<u>100,00</u>

Anissalpetersäure.

Ich habe weiter oben gesagt, dass, als ich festes Anisol mit Salpetersäure von 36° kochen liess und die Einwirkung so lange fortsetzte, bis die anfangs entstehende ölige Substanz gänzlich verschwunden ist, aus der sauren Flüssigkeit durch Wasser gelbliche Flocken gefällt wurden. Diese sind die Anissalpetersäure. Um sie zu reinigen, muss man das vorbergehende Product mit destillirtem Wasser waschen, bis das Waschwasser nur kaum noch einen sauren Geschmack hat, das Product in Ammoniak auflösen und das dadurch entstehende Salz krystallisiren lassen, bis es kaum mehr gefärbt ist. Das auf diese Weise gereinigte Ammoniaksalz, in Wasser aufgelöst, nachher

356 Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

durch eine Säure zersetzt, lässt die Anissalpetersäure niederfallen, welche man durch Waschen mit destillirtem Wasser vollends reinigt.

Die auf diese Weise bereitete Anissalpetersäure zeigt sich in Gestalt einer Substanz, die etwas gelblich-weiss aussieht. Sie ist nicht sehr löslich in Wasser, selbst in warmem. Siedendes Wasser, davon gesättigt, setzt sie beim Erkalten in Gestalt kleiner glänzender Nadeln ab. Alkohol löst sie ziemlich gut in der Wärme auf. Ist die Flüssigkeit beim Erkalten hinreichend concentrirt, so gerinnt sie; ist sie aber verdünnt, so setzt sich die Säure durch freiwillige Verdunstung in krystallinischer Gestalt ab. Wird diese Säure einer gehörig geleiteten Destillation unterworfen, so wird ein Theil derselben in Gestalt eines leichten Pulvers von gelblich-weisser Farbe sublimirt, während ein anderer Theil schwarz wird und sich unter Verbreitung eines erstickenden Geruches zersetzt. Destillirt man dieselbe mit Aetzbaryt, so wird letzterer glühend, es entwickeln sich reichliche schwarze Dämpfe und es setzt sich viel Kohle ab. Diese Säure bildet mit dem Kali, dem Natron und dem Ammoniak sehr lösliche Salze; mit dem Baryt, dem Strontian, dem Kalk, der Magnesia nicht sehr lösliche Salze, mit dem Bleioxyd und Silberoxyd unlösliche Salze.

Die Analyse dieser Säure gab mir folgende Resultate:

I. 0,400 Anissalpetersäure gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,111
Kohlensäure	0,717.

II. 0,440 von demselben Producte gaben mir:

Wasser	0,125
Kohlensäure	0,785.

III. 0,350 einer andern Probe gaben mir:

Wasser	0,107
Kohlensäure	0,627.

IV. 0,340 gaben mir:

Wasser	0,101
Kohlensäure	0,609.

V. 0,350 Anissalpetersäure gaben mir 23,5 Cb. C. Stickstoff bei einer Temperatur von 13° und unter einem Luftdrucke von 0,752 Mm.

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, geben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	48,88	48,67	48,85	48,84	—
Wasserstoff	3,08	3,15	3,11	3,07	—
Stickstoff	—	—	—	—	7,27
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Diese Resultate stimmen vollkommen überein mit der Formel:



Wirklich hat man:

C_{16}	=	1200,0	48,93
H_{12}	=	75,0	3,05
N_2	=	177,0	7,22
O_{10}	=	1000,0	40,80
		<hr/>	
		2452,0	100,00.

Um das Atomgewicht der Anissalpetersäure zu bestimmen, habe ich das Silbersalz verbrannt, welches mir folgende Resultate gab:

I. 0,550 anissalpetersaures Silberoxyd gaben mir beim Verbrennen einen Rückstand von metallischem Silber, welcher 0,1955 Gr. wog, was 0,210 Silberoxyd darstellt, woraus für das gesuchte Atomgewicht $A=2349$ gefolgert wurde.

II. 0,480 anissalpetersaures Silberoxyd, bei 120° im luftleeren Raume getrocknet, gaben mir beim Glühen einen Rückstand von metallischem Silber, welcher 0,171 wog, was 0,184 Silberoxyd darstellt, woraus sich für das gesuchte Atomgewicht $A=2334$ folgern lässt.

III. 0,500 anissalpetersaures Silberoxyd, im luftleeren Raume bei 125° getrocknet, gaben mir beim Glühen einen Rückstand von metallischem Silber, welcher 0,177 wog, was 0,191 Silberoxyd darstellt, woraus sich für das Atomgewicht $A=2347$ ergibt.

Wenn man das Mittel der vorhergehenden Resultate aufsucht, so wird man auf die Zahl $A=2343$ geleitet.

Die Zahl stimmt vollkommen überein mit der Formel:



Wirklich hat man:

$$\begin{array}{r}
 C_{16} = 1200,0 \\
 H_{10} = 62,5 \\
 N_2 = 177,0 \\
 O_9 = 900,0 \\
 \hline
 2339,5,
 \end{array}$$

woraus man sieht, dass die krystallisirte Säure 1 Atom Wasser zurückhält. Ich habe eine Analyse mit dem anissalpetersauren Silberoxyd angestellt, die mir folgende Resultate gab:

0,460 anissalpetersaures Silberoxyd, welche 0,284 wasserfreie Säure darstellen, gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,074
Kohlensäure	0,538,

woraus sich ableiten lässt:

Kohlenstoff	51,17
Wasserstoff	2,89.

Diese Resultate stimmen mit der vorhergehenden Formel überein.

Wirklich hat man:

C_{16}	$=$	1200,0	51,29
H_{10}	$=$	62,5	2,71
N_2	$=$	177,0	7,56
O_9	$=$	900,0	38,44
		<hr/>	
		2339,5	100,00.

Nitranisid.

Ich nenne so die harzartige gelbe Substanz, welche entsteht, wenn man rauchende Salpetersäure auf das feste Anisöl reagiren lässt. Die Unlöslichkeit dieser Substanz in den verschiedenen Vehikeln macht die Reinigung derselben sehr schwierig. Die Substanz schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 100°. Wird sie der Destillation unterworfen, so zersetzt sie sich vollständig. Bei der Behandlung mit sehr concentrirten alkalischen Auflösungen bei der Temperatur des Siedens wird sie zerstört, entwickelt eine grosse Menge Ammoniak und löst sich auf, indem sie sich in eine der Ulminsäure analoge schwarze Säure umwandelt, welche ich *Melanisinsäure* nennen will und die sich mit der angewandten Basis verbindet.

Bei der Analyse gab mir das Nitranisid folgende Resultate:

I. 0,367 gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,155
Kohlensäure	0,712.

II. 0,360 gaben mir:

Wasser	0,150
Kohlensäure	0,690.

III. 0,420 gaben mir:

Wasser	0,169
Kohlensäure	0,831.

IV. 0,300 gaben mir:

Wasser	0,123
Kohlensäure	0,599.

V. 0,365 Nitranisid gaben mir 34 Cubikcent. Stickstoff bei einer Temperatur von 10° und unter einem Luftdrucke von 0,747 Mm.

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, geben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	52,09	52,26	51,61	53,54	—
Wasserstoff	4,69	4,63	4,28	4,56	—
Stickstoff	—	—	—	—	11,25
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Die am besten mit diesen Resultaten übereinstimmende Formel ist $C_{20}H_{20}N_4O_{10}$, welche sich von dem festen Anisöle nur dadurch unterscheidet, dass 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. salpetrige Salpetersäure ersetzt worden sind.

Wirklich hat man:

C_{20}	\equiv	1500,0	50,35
H_{20}	\equiv	125,0	4,19
N_4	\equiv	354,0	11,87
O_{10}	\equiv	1000,0	33,59
		<hr/>	
		2979,0	100,00.

Der bei allen diesen Analysen erhaltene Ueberschuss von Kohlenstoff hängt ohne Zweifel davon ab, dass die Umwandlung nicht vollständig bewirkt worden ist. Es schien mir übrigens ganz unmöglich, eine rationelle Formel aus den Zahlen abzuleiten, welche mir die so eben angeführten Analysen gaben.

Öel des bittern Fenchels (fenouil amer).

Das Öel des bittern Fenchels, mit dem ich meine Versuche

360 Ca hours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

angestellt habe, besteht grösstentheils aus zwei Oelen. Eins davon kann man ziemlich leicht im reinen Zustande erhalten und es besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das feste Anisöl. Das andere, welches weit schwieriger zu reinigen ist, scheint dieselbe Zusammensetzung zu haben wie das Citronenöl und das Terpentinöl, befindet sich aber vielleicht in einem Zustande von verschiedener Condensation.

Untersuchung des weniger flüchtigen Theiles.

Dieses Oel ist selbst bei einer Temperatur von -10° flüsig. Sein spec. Gew. ist etwas geringer als das des Wassers. Es kommt gegen 225° in's Sieden. Mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure behandelt, erzeugt es dieselben Producte wie das feste Anisöl. Bei der Behandlung mit Brom aber giebt es ein flüssiges und klebriges Product, welches sich sehr schwierig reinigen lässt. Diese dem festen Oele so nahe kommende Substanz wurde der Analyse unterworfen und gab mir folgende Resultate:

I. 0,370 dieser Substanz gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,277
Kohlensäure	1,111.

II. 0,406 gaben mir:

Wasser	0,291
Kohlensäure	1,204.

Diess, auf 100 Th. gebracht, giebt:

	I.	II.	Rechnung.
Kohlenstoff	81,14	80,87	81,08
Wasserstoff	8,23	7,97	8,10
Sauerstoff	10,63	11,16	10,82.

Nun zeigen aber diese Analysen, dass die Substanz dieselbe Zusammensetzung hat wie das feste Anisöl.

Untersuchung des flüchtigeren Theiles.

Ich konnte mir bis jetzt diese Substanz nicht im reinen Zustande verschaffen. Aber nach den Analysen, welche ich anführen will, lässt sie sich als isomerisch mit dem Terpentinöl betrachten.

Ich bedaure um so mehr, dass ich diese Substanz nicht

habe im reinen Zustande abscheiden können, um die Dichtigkeit ihres Dampfes aufsuchen zu können, da die Verbindung, die sie mit dem Stickstoffoxyd bildet, anzuzeigen scheint, dass sie einen Zustand von Condensation, der verschieden von dem des Terpentinöles ist, darbietet.

Ein Exemplar dieser Substanz, welches gegen 190° siedete, gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,332 gaben mir:

Wasser	0,315
Kohlensäure	1,063.

II. 0,360 einer zweiten Probe, die gegen 185° siedete, gaben mir:

Wasser	0,360
Kohlensäure	1,157.

III. 0,400 von derselben Probe gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,409
Kohlensäure	1,289.

Diess, auf 100 Th. gebracht, giebt:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	87,31	87,65	87,86
Wasserstoff	10,54	11,11	11,37
Sauerstoff	2,15	1,24	0,77.

Die geringe Menge von Sauerstoff, welche die letztere Probe giebt und die ganz unbeachtet geblieben wäre, hätte man diese Resultate mit dem alten Atomgewichte für den Kohlenstoff aufgefunden, scheint anzuzeigen, dass dieser Sauerstoff von einer Unreinheit der Substanz herrührt, abhängig von der ausserordentlichen Schwierigkeit, ihn von dem vorigen Producte durch blosse Rectificationen abzuscheiden.

Wirkung des Stickstoffoxyds auf den flüchtigsten Theil des Fenchelöles.

Wenn man einen Strom von Stickstoffoxyd langsam in diese Substanz eintreten lässt, so wird sie dick, trübt sich und Alkohol von 0,80 bewirkt einen Niederschlag von einer weissen seidenglänzenden Substanz, welche man durch wiederholtes Waschen vermittelt dieses Vehikels reinigt.

Diese Substanz ist im Zustande der Reinheit fest, weiss

362 Cahours, üb. d. Fenchelöl, Sternanisöl u. Anisöl.

und krystallisirt in schönen Nadeln von seidenglänzendem Aussehen. Sie wird gelb und unter dem Einflusse einer nur etwas höhern Temperatur völlig zerstört. Sie ist kaum löslich in Alkohol von 0,80, etwas löslicher in absolutem Alkohol, noch löslicher in Aether, löslich in einer concentrirten Auflösung von Aetzkali. Säuren fällen sie aus dieser Auflösung.

Bei der Analyse gab mir diese Substanz folgende Resultate:

I. 0,310 gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,206
Kohlensäure	0,629.

II. 0,320 gaben mir:

Wasser	0,215
Kohlensäure	0,651.

III. 0,320 dieser Substanz gaben 45,5 Cb.C. reinen Stickstoff bei einer Temperatur von 12° und unter einem Luftdrucke von 0,755 Mm., was 43,45 Cb.C. bei einer Temperatur von 0° und einem Luftdrucke von 0,76 Mm. darstellt.

Diese Resultate, auf 100 Th. zurückgeführt, geben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,32	55,49	—
Wasserstoff	7,35	7,46	—
Stickstoff	—	—	17,19
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel, mit der diese Resultate übereinstimmen, ist offenbar am besten folgende: $C_{15}H_{24}N_4O_4$.

Wirklich hat man:

C_{15}	=	1125,0	55,44
H_{24}	=	150,0	7,39
N_4	=	354,0	17,44
O_4	=	400,0	19,73
		<hr/>	
		2029,0	100,00,

woraus folgt, dass diese Substanz betrachtet werden kann als eine Verbindung des Stickstoffoxyds mit einem dem Terpenöl isomerischen Kohlenwasserstoffe, die folglich dem künstlichen Terpenin- und Citronencampher analog sein würde.

Die Analogien, welche das Anisöl mit dem festen Münzöl und dem Campher zeigt, hatten mich veranlasst, dieses Oel als das Hydrat eines mit dem Benzin isomerischen Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{20}$ zu betrachten. Von dieser Ansicht ge-

leitet, unterwarf ich ein Gemenge von Oel und wasserfreier Phosphorsäure der Destillation, was mich auf kein Resultat leitete. Diess wird man leicht begreifen, wenn man sich erinnert, dass das Oel durch die kräftigen Säuren in eine isomerische Modification umgewandelt wird und dass dieses neue Product grossentheils durch die Wärme zerstört wird, wie wir weiter oben gesehen haben. Dieses Resultat, das sich anderen nähert, welche mir die Destillation der wasserfreien Phosphorsäure mit verschiedenen flüchtigen Substanzen darbot, die 2 Vol. Sauerstoff auf 4 Vol. Dampf enthielten, wie z. B. das Bittermandelöl, das Zimmtöl u. s. w., steht im Widerspruche mit der von einigen Chemikern angenommenen Hypothese, wodurch behauptet wird, dass die Abscheidung von Kohlenwasserstoffen aus den ternären sauerstoffhaltigen Substanzen unter dem Einflusse der wasserfreien Phosphorsäure keine Anzeige hinsichtlich ihrer Constitution gäbe, da diese Abscheidung von der Verwandtschaft des angewandten Agens zum Wasser herrühre. Wenn diese Art der Reaction nichts beweisen kann hinsichtlich der Präexistenz der Kohlenwasserstoffe in gewissen organischen Substanzen, so giebt sie wenigstens ein Mittel an die Hand, mehrere von diesen Substanzen in eine und dieselbe Familie zu reihen.

Schlüsse.

Wenn wir die in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen zusammenfassen, so werden wir sehen, dass das feste Anisöl, welches sich dem Campher und gewissen Oelen, wie z. B. dem Münzöle, dem festen Theile des Cedernöles, unter gewissen Gesichtspunkten nähert, sich dagegen in anderen Beziehungen davon entfernt. Es nähert sich ihnen:

- 1) dadurch, dass die Alkalien nicht darauf einwirken,
- 2) dadurch, dass unter dem Einflusse der Salpetersäure das Oel sich in eine der Camphersäure analoge flüchtige Säure umwandelt. Aber von diesem nämlichen Gesichtspuncte aus unterscheidet es sich von dem Campher dadurch, dass zwischen dieser Säure und dem Oele, woraus sie entstanden ist, keine so einfachen Verhältnisse mehr bestehen wie zwischen dem Campher und der Camphersäure, und dass zweitens, während sich bei der Reaction der Salpetersäure auf den Campher nur ein einziges Product bildet, welches die Camphersäure ist, mit

364 Boutron u. Frémy, üb. die Milchgährung.

dem Anisöle sich ausserdem eine stickstoffhaltige Säure, eine harzartige Substanz und Oxalsäure bilden.

3) Schwefelsäure wandelt den Campher in eine isomerische ölige Substanz um. Eben so ist es mit dem Anisöle. Aber während bei dem Campher aus der umgewandelten Substanz dieses Product unter dem Einflusse der Alkalien wieder entsteht, findet diess bei dem Anisöle nicht statt.

4) Es unterscheidet sich von dem Campher durch die verschiedene Reaction der wasserfreien Phosphorsäure.

5) Während endlich Chlor und Brom auf den Campher eine sehr schnell vorübergehende Einwirkung äussern, welche durch die schwächsten Einflüsse aufgehoben wird, so erleidet das Anisöl dagegen von Seiten dieser Agentien eine starke Veränderung, welche neue, durch Substitution von diesem Oele abgeleitete Verbindungen erzeugt.

6) Das Oel des bittern Fenchels besteht aus zwei Oelen, wovon das eine dieselbe Zusammensetzung in 100 Theilen besitzt wie das feste Anisöl und sich durch einige seiner Reactionen davon unterscheidet, und wovon die andere mit dem Terpentinöl isomerisch ist und mit dem Stickstoffoxyd ein krystallisirtes Product giebt.

7) Endlich unterscheiden diese verschiedenen Producte, welche dieselbe Zusammensetzung wie das römische Kümmelöl besitzen, sich davon völlig durch die Art, wie sie sich zu den verschiedenen chemischen Agentien verhalten.

XLVIII.

Ueber die Milchgährung.

Von

BOUSTRON und E. FRÉMY *).

(*Ann. de Chim. et de Phys. Juillet 1811. p. 257.*)

Diese Abhandlung hat zum Zweck, die Umstände genau anzugeben, unter denen sich die Milchsäure bildet. Bei Durchgehung der über diese Säure erschienenen Abhandlungen sieht

*) Eine kurze Notiz über diese interessante Arbeit wurde bereits in diesem Bande S. 51 mitgetheilt.