Humus, Holzkohle, Gusseisen u. dergl, in Salpeterszure volgelöst und das Produkt mit Alkali behandelt wird. Dei die ser Behandlung erst mit Alkali entstehen sie. Sie sind den Queltsäuren zu ähnlich, dass ich anfangs glaubte, es wäre kein Unterschied. Ein solcher existirt jedoch.

Ueber die vegetabilischen Substanzen welche sich dem Kampfer nähern, und über einige ätherische Oele

V 0 1

M. J. Dumas.

The Familie der etherisehen Oele theilt sich in mehrere Gruppen: die erste umschließt die blos aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Oele, wie das Citronen-, das Terpentin Oel und die Naphtha; die zweite begreift in sich die sauerstoffhaltigen Oele, wie den Kampler, das Anisöl und viele andere; die dritte Gruppe endlich besteht aus salchen ätherischen Oelen, die in ihre Zusammensetzung ein neues Element ausnehmen, z. B. das Senföl, welches Schwefel und das Bittermandelöl, welches Stickstoff anthält.

Die zwischen den ätherischen Oelen und den Kohlenwasserstoff-Verbindungen stattfindenden Achalichkeiten, welche ich einer aligemeinen Untersuchung unterworfen habe, bewogen mich diesenigen dieser Oele zu analysiren, wolshe so entschiedene Korakters besitzen, dass die erhaltenen Resultate ols absolut betrachtet werden können. Dies ist das einzige jetzt anwendbere Mittel zur Aufklärung disses Theils der organischen Chemie, denn in Bezug auf die allgemeine Zusammensetzung der ätherischen Oele reichen die bekannten Thatsachen hin, um zu zeigen, dass es on Wasserstoff und Kohlenstoff sehr reichhaltige Körper sind.

Diese Abhandlung ist insbesondere der Untersichung der hrystallisirbaren ätherischen Oele gewidmet. Meine Versiche hatten zum Gegenstand: den gewöhnlichen Hampfer, das feste Anisöl und das hrystallisirte Pfeffermünzöl. Man verschafft sich diese Körper viel leichter, als die andern analogen Produkte und bei der Wahl derselben nahm ich mir vor, erst eine genaue Geschichte davon zu entwerfen, wodurch das Studium der analog zusammengesetzten, aber nur zufällig und in geringer Menge zu erhaltenden Kürper erleichtert würde.

Der Kampser ward schon von mehreren Chemikern untersucht, unter welchen ich Hrn. Liebig hervorhebe, dessen Talente und Genauigkeit hekannt sind. Bei der Aussindung einer obgleich geringen, allein zur Veränderung der Zusammensetzungssormel des Kampsers hinreichenden Differenz zwischen seiner Analyse und der meinigen ward ich geneigt die Genauigkeit meiner Resultate in Zweisel zu ziehen. Sobald ich demnach Kenntniss von der Analyse Hrn. Liebigs bekam, wiederholte ich die meinige und ließ sie auch durch die HHrn. Jacquelin und Laurent, zwei meiner in dieser Art Analysen sehr geübten Schüler, wiederholen, ohne dass dieselben meine Resultate kannten. Sie stimmten in ihren verschiedenen Versuchen mit den meinigen überein

Auf der andern Seite, eine Verfälschung des gewöhnlichen im Handel vorkommenden Kampsers befürchtend, gebrauchte ich die Vorsicht, aus der Mitte eines sehr schönen Kampser-Brodes isolirte, sehr voluminüse Krystalle zu nehmen und diese zu analysiren; allein ich erhielt immer dieselben Zahlen.

Es folgt aus diesen verschiedenen Versuchen, dass der Rampfer ein wenig mehr Wasserstoff und etwas weniger Kohlenstoff enthält, als Hr. Liebig gefunden hat. Hier die Data der Analysen:

Rampfer.		Kohlensaure	Wasser	
I.	0,400	4,435	0,373	
11.	0,400	2.15B	0,380	
III.	0,400	1,135	0,365	
JΨ.	0,439	×	0,412	
\mathbf{V} .	0,406	2,167	0,383	

Diese Resultate auf 100 Theile zurüchgeführt geben

	1.	Ħ.	MI.	IV	V.
Hohlenstoff	78 ,51	80,10	78,51	»	79,50
Wasserstoff	10,36	10,52	10,12	10,45	10,46
Sauerstoff	11,14	9,38	11,37	*	10,04

Wird die Zusammensetzung des Hampfers nach der Formel C⁶ H⁵ O¹/₂ berechnet, so findet man:

5 C	382,6	79,28
8 H	50 ,0	10,36
⅓ 2 0	50,0	10,36
	482,6	100,00

was mit dem Gefundenen so sehr übereinstimmt, als man es hei einer Analyse der Art erwarten kann; denn der Kampfer ist eine schwierig zu verbrennende Substanz.

Bliebe noch Einiges zweiselhast über die Art der Auslegung, welche man diesen Zahlen geben kann, so scheint mir dieses durch die Untersuchung der Eigenschaften des Kampsers gänzlich gehoben zu werden.

Ich bestimmte das specifische Gewicht des Kampfers. Die Data des Versuchs sind folgende: Gewicht der Kugel mil Luft 55 Cr 443

. . voll Dampl 56 - ,174

Druck 0",7667

Temperatur des Damps 230° (Quecksisberthermometer)

Inhalt der Hugel 273 Kubikcensimeter

Temperatur der Lust 15° Cels

woraus man für das Gewicht des Lifers Kampferdampf 7,103 und für dessen 5pec. Gew. 5,468 erhält.

Nach der Analyse des Hampfers wäre diese Substanz zusammengesetzt aus i Vol. Camphogene und 1/2 Vol Sauerstoff; was für das spec Cew. seines Dampfs giebt:

Vol Camphogene 4,7634.
Sauerstoff 0,5513

5,3147

Diese Zahl weicht zu wenig von der vorigen ab, als dels Man die Zusemmenserzung des Hampfers, auf eine angere Art ausdrücken könnte.

Proust hatte die Existenz des Kampsers in dem La vendelöl und in dem einiger andrer Labiaten angekündigt. Die Chemiker, welche dieses Factum ansangs anerkannten bezweiselten es später als sie sahen. dass alle ätherischen Oele, lange der Lust ausgesetzt dem Hampser analoge Krystalle geben können.

Sehr begistig den Lavendelöl-Kampfer, welcher sieh in der Sammlung des Gollege de Françe vorsand, mit dem gewohnliehen Hampfer zu vergleichen, stellte ich eine Analyse desselben an.

ich erhielt aus 0,400 angewand en Laveadel Kampfer-Wasser und 1,146 Kohlensäure oder

> Hohlenstoff 79,27 Wasserstoff 10,46 Sauerstoff 10,27

d. h. genau dieselben Resultate, wie von dem gewöhnlichen Kampfer.

Obgleich ich die Untersuchungen uber den Körper, welchen ich mit dem Namen Camphogene belekte, noch nicht beendigt hebe, ist es doch nöthig zum Versichen dieser Abhandlung einige bacia aus der Anbeit über diesen interessanten Körper mitzutheilen, walche mich gegenwärtig bes häftigt

Es Siebt einen aus 5 Vol. Kehlenstoft und 8 Vol. Was sprstost bestehenden Hohlenwasserstoff, welcher Sich mit der Chlorwassers/offstanze zu einem sesten, aus gleichen Volum Bäure und Base bestehenden, unter dem Namen künsnicher Kampfar bekannten Aether verbindet.

Das Camphogene bildet mit Sauerstott im Verhältniss von 2 Vol. zu 5 vereinigt, die Kamplersäure der Chemiker.

Es bildet noch viele andere neue oder schon bekannte Verbindungen, allein die so eben angetührten reichen zu dem Beweis hin, dass das Camphagene gleich dem Gyan sich anydiren kann, und sieich dem ötbildenden Gase die Eigen shalten einer salziähigen Base bisitzt.

Das Camphogene ward von Hrn. Oppermann sos dem künstlichen Kampfer durch Zersetzung mit gebranntem Halk dargestellt. Dieses Versahren ist fangwierig, blos im Kleinen ausführber und wird vermeidlich durch die anzulührenden Rerultate.

Es ist jedenfalls sehr interessant und sehr helehrend dass der Kohlenwasserstoff, welcher in dem Künstlichen Kampfer an die Chlorwasserstoffsäure gebunden ist, durch Basen ohne Zersetzung abgeschieden und dass derselbe mit Chlorwasserstoffsäure wieder zu künstlienem Kampfer verbunden werden kann. Diese Art von Analysen und Synthesen ist noch ziemtich sellen in der organischen Natur und diez verdient hervorgehoben zu werden.

Die Möglichkeil, das Camphogene in großen Mengen

erhalten zu können, ist das Resultat des aufmerksamen Studiums der verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten Terpentinöl. Das Terpentinöl gab unter den Händen der verschiedenen es untersuchenden Chemiker so abweichende Resultate, daß ich ihre Abweichungen nicht von Beobachtungsschlern ableiten zu dürfen glaube. Es scheint mir vielmehr, daß die im Handel vorkommenden Sorten von Terpentinöl unter sich je nach ihrer Abstammung von den verschiedenen Species sie liesernder harziger Holzarten abweichen.

So fanden v. Saussure und Houton-Labillardiere keinen Sauerstoff im Terpentinöl; Ure und Oppermann gegentheils erhielten an 4-5 pc. Andrerseits erhielten die Chemiker, welche das Terpentinöl in künstlichen Kampfer zu verwandeln suchten, nicht minder variirende Resultate. Einige nahmen an, dass es den vierten Theil seines Gewichtes Kampfer liefert, andere den dritten Theil, noch andre die Hälfte und endlich fand Hr. Thenard, welcher den Versuch mit vorzüglicher Sorgsalt ausführte, dass 100 Thl. Oel 110 Thl. künstlichen Kampfer geben, welches Resultat sich sehr demjenigen nähert, welches die aus meinen eigenen Untersuchungen abgeleitete Theorie angieht.

In der That fand ich keinen Sauerstoff im Terpentinöl; seine Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Camphogen's und das spec. Gewicht seines Dampfes stimmt mit seiner Analyse, woraus hervorgeht, dass 100 Thl. eines solchen Oeles ungefähr 120 Thl. künstlichen Kampfers geben müsten.

Das von mir analysiste Terpentinöl war dreimal behutsam destillirt und hernach mehrere Tage lang mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt worden. Es war farblos und verdunstete ohne Rückstand. Mit Kalium mehrere Tage in Berührung gelassen, lieferte es kein Gas und as bildeten sich blos einige braune Flocken; allein das Kalium war fast gänzlich unverändert geblieben.

0,398 Terpentinöl gaben 1,272 Kohlensäure und 0,415 Wasser. Dies giebt

welches Resultat mit der Zusammensetzung des Camphogen's zusammenfällt. In der That enthält dieses

5	Vol.	Hohlenstoff	382,6	88,5
8	*	Wasserstoff	50,0	11,5
			432,6	100,0

Das spec. Gewicht des Terpentinöl-Dampfes, mehrmals genommen, fand sich immer gleich 4,765 oder 4,764, was sehr gut mit der Analyse übereinstimmt, denn wirklich sind

Es giebt also unter den Terpentinöl-Sorten eine, wahrscheinlich aus Savoyen, oder irgend einem Theil der Schweiz hommende, welche die Zusammensetzung des Camphogen's verwirklicht. Die in Deutschland und in England analysirten Oele hatten ohne Zweifel einen andern Ursprung.

Da nun die Existenz einer Verbindung von 5 Volum. Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff, zu einem einzigen Vol. verdichtet, dargethan ist, so sieht man, dass der gewöhnliche Kampfer als ein Oxyd dieses Körpers betrachtet werden kann.

Ein Vol. Camphogen und ½ Vol. Sauerstoff würden den gewöhnlichen Kampfer erzeugen. Dennoch wird dieses Resultat erst dann außer Zweisel gesetzt seyn, wenn man dahin gelangt seyn wird, das Terpentiuöl wirklich in gewöhnlichen Kampfer zu vorwandeln; attein diese Analysen und Annähe rungen führen uns auf den Weg zu den Untersuchungen, die man zur Erzeichung dieses Zieles einschlagen muß.

Jetzt Komme ich zur Untersuchung zweier Körper, welche die größte Aebnlichkeit mit dem Kampfer haben und werde zeigen, dass ihre Zusammensetzung sich der seinigen im höchsten Grade nähert.

Seit langer Zeit wendel man in der Heilkunde und in der Conditorei das atherische Pfeffermunzol an. Das in Europa bereitete behält seinen flüssigon Zustand seibst bei sehr niedrigen Temperaturen. Die Askunst der Cholera und der dadurch herbeigeführte große Verhrauch an Pfeffermünzöl verursachten eine beträchtliche Einführung in America dargestellten Pfeffermunzöles. Dieses besitzt die Eigenschaft, in einer o' benachbarten Temperatur fest zu werden, und liefert so prismatische, leicht von der darüber stehenden Flassigkeit zu trennende Krystalle. Zwischen Eliefspapier gepresst besitzen sie solgende Eigenschaften: Sie sind farblos, bei 25° Cels, schmelzbar, flüchtig ohne Zersetzung, das Preduct von neuem und gänzlich erstarrend, wenig in Wasser, allein vollkommen in Alkohol, Aether und den Oelen löslich. Außerdem besitzen sie im höchsten Grade den Geschmack und Geruch des Pfessermünzöles.

0,400 dieses Productes lieserten 0,472 Wasser und 1,122 Hohlensäure, d. h.

77,61 Hohlenstoff
13,09 Wasserstoff
9,30 Sauerstoff

Diese Resultate stimmen vollkommen mit der Formel 5C 10H 1/2 O überein, welche giebt.

79.3 Hohienstoff
12.6 Wasserstoff
19.6 Saverstoff

Er unterscheidet sich also der Pfeffermünzlampfer wenn men sich so ausdrücken darf, von dem gewöhnlichen Kampfer nur dadurch, daß er 2 Volum. Wasserstoff mehr enthält.

Man kennt seit langer Zeit die Eigenschaft des Anisöls, sich durch Gesrieren in z deutlich unterschiedene Producte zu trennen. Ich isolirte den sesten Theil durch sortgesetzte Einwirkung der Presse

Bei der Anal se desselben erhielt ich folgende Resultate: o,600 Meterie galum 0,298 Wasser und 1,476. Kohlensäure; d. h.

81,35 Kohlenstoff 8,26 Wasserstoff 10,39 Sauerstoff

was gevan mit der Formel 5C 6H 1/2O stimm, Ackhe
81,40 Hohlenstoff
7.98 Wasserstoff
10.62 Sauerstoff

100,00

giebt und woraus hervorgeht, dass dei Aniskampser & Vol.

Dieses sonderbare Zusammenfellen der Furmeln läst mich glauben und ermächtigt mich vielleicht zu sagen, dass die ätherischen Oele Verbindungen von Wasserstoft und Hohlenstoff und, die durch Gxydation die Kampfersorten geden. Diese Annahme würde selbst bewiesen seyn, wenn es wie man jetzt allgemein annimmt, wahr ist, dass die bei Zutritt der Lult in schlecht verpfliopsten Fläschchen aufbe-

wahrten sitherischen Oele alle die Eigenschaft erlangen, den eben untersuchten analoge krystallinische Producte in der Kalte zu geben.

Diese unvollkommne Oxydation der ätherischen Oele darf nicht mit einen andern Oxydation verwechselt werden welche stattlindet, wenn dieselben in dunnen Lagen mu vieler Luft in Berührung sind. Sie verwandeln sich alsdann in Harze. Ich werde zeigen, daß diese Verwandlung von einer einsachen Sauerstoffabsorbtion herrührt und daß die Harze dieselben Radicale haben als die Kampferarten, nur mit dem Unterschied, daß sie mehr Sauerstoff enthalten, welcher sie zu Säuren macht. Die vortreftliche, seiner Zeit von IIIIrn. Gay-Lussac und Thenard angestellte Analyse des Kolophoniums konnte dies schon beweisen.

Es folgt aus diesen Thatsachen, dass das Genus Kampfer aus Olyden von verschiedenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen besteht, die durch sehr einsache Zusammensetzungs-Verhältnisse mit einander verknüpst sind. In der That hat man

5 C 10 H 1/2 O festes Pfeffermunzol,

5 C 8 H 1/2 O gewöhnlicher Kampfer,

5 C 6 H 1/2 O festes Anisöl,

5 C 4 H Naphthalin.

Die Verbindung 15 C 8 H ist im reinen Zustand bekannt, und ist das gemeine Terpentinöl. Der dem Naphthalin entsprechende Kampfer wäre noch zu entdecken übrig.

Man betrachtet im allgemeinen die ätherischen Oele als sehr veranderliche Zusammensetzungen. Ohne diese Meinung auf eine zu absolute Art schwächen zu wollen, möchte ich glauben, dass die bei dieser Art von Körpern beobachteten Veränderungen von einer Sauerstoff-Absorbtion herrühren, welcher eine verschiedene Wirkung auf sie übt, je nachdem er unter Einfluss von Wasser oder trochen absorbirt wird.

Reine ätherische Oele und solche, die schon eine der beiden Veränderungen erlitten, mußten den Chemikern abweichende Resultate geben. Ein aufmerksames Studium, indem es die Mittel an die Hand giebt, die durch die Einwirkung des Sauerstoffs gebildeten Körper von dem ursprünglichen Oele zu trennen, wird bald diesen Substanzen die Einfachheit geben, welche man schon bei mehreren Gruppen organischer Körper findet.

Ich führte weiter oben die Analyse des Torpontinöls an. Sie beweist, dass das von Hrn. Houton-Labillardière, das von Hrn. Th. v. Saufsure und das von mir untersuchte Oel eine Beständigheit der Zusammensetzung besitzt, welche eine entschiedene Materie anzeigt.

Unter den einzig aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden ätherischen Oelen hennt man nur erst das Citronenöl, das Terpentinöl und das feste Rosenöl. Das letztere konnte ich mir noch nicht in zu einer Analyse hinreichenden Menge verschaffen; allein ich beschäftigte mich mit den beiden andern.

Von 0,303 rectificirten, vollkommen ungefärbten Citronenöls erhielt ich 0,969 Kohlensäure und 0,312 Wasser, oder:

88,45 Hohlenstoff
11,46 Wasserstoff
99,91

d. h. eine der des Terpentinöls genau gleiche Zusammensetzung. Diese Analyse weicht übrigens haum von derjenigen ab, die Hr. Th. v. Saufsure bekannt gemacht hat. Ich nehme mir vor, mit der größten Sorgfalt die Eigenschaften des Citronenöls zu studiren, denn wenn diese Substanz wirklich mit dem Terpentinöl isomerisch ist, so muß ein aufmerksames Studium ihrer Eigenschaften zu interessanten Resultaten führen.

Um die Reihe der flüssigen Kohlenwasserstoff-Verbin-

dungen vollzähtig zu machen bleiben mir noch einige Worte über die Naphtha zu sagen übrig.

Ich zeigte in der letzten Abhandlung welche ich der Akalemio vorzulesen die Ehre hatte, daß man einige interessante Schlüsse für die Geologie aus der Geschichte der 3. Kohlenwasserstoft Verbindungen des Naphtalins des Pararaphtalins und des Idrialins ziehen könnte Ich werde zu beweisen suchen, dals die Naphtha, eine der verbreitetsten und wichtigsten Substanzen dieser Art zu Beobschlungen dersetben Art Anlaß geben kann.

Unter den bituminösen Producten des Mineralreichs müssen die Naphtha und das Petroleum. Varietäten derselben Art, in einen besondern Rang gesetzt werden. In der That zeigen sich diem Substanzen en sehr von einander entfernden Olron immer als disselben; sie erzeugen sich, oder dringen an gewissen Stellen seit undenklichen Zeiten hervor; und ihre Bildung scheint mit der des Steinsalzes in Beziebung au stehen, denn stets begleiten sie dasselbe.

Bis 1983 hat die Erzeugang der Naphtha nur zu eiteln Hypothesen Anlass gegeben; ich glaube beweisen zu Können, daß man sie Künstlich unter sehr einfachen Umständen bervorbringt und glaube, daß man sie bei vielen Shalichen Gelegendeiten wiederlinden wird

Wenn man des gewöhnliche Oet durch Hilze zersetzt, um das Gas zur Beleuchtung zu gewinnen so verwandelt es sich zum Theil in permanenter Gas und zum Theil in verschiedene flüchtige Verbindungen welche das Gas damptförmig begleiten. Comprimirt man diese Gasarten, wie man es vor einigen Jahren zur Gewinnung des traeharen Gasesthat, so verdichten sich die permanenten Gasarten ohne Veränderung ihres Zustandes, allein die damit vermischten Dämple werden flüssig. Die so erhaltene Flüssigkeit ward autmerksom von Hrn. Farada vunlersucht, welcher dergus

eine mit dem gewöhnlichen ölbildenden Gase isomerische Verbindung, dann eine besondere Verbindung, welche Doppet-Kohlenwasserstoff zu seyn scheint, und endlich eine dritte, die häufigste, abschied, die mir mit der Naphtha identisch zu seyn scheint.

Der Faraday'sche feste Kohlenwasserstoff siedet bei 85,5° und dessen Dampf wiegt 2,96, ehenso siedet die Naphtha hei 85,5° und wiegt 2,83. Sie zeigen beide gleiche Reaktionen. Es finden sich daher alle Gründe sie zu vereivigen und keiner um sie zu trennen.

Diese Identität bewog mich, einige Versuche mit der Naphtha anzustellen, um deren Natur mit Bestimmtheit aufzuklären. Nach Hrn. Faraday enthält die künstliche Naphtha 3 At. Rohlenstoff und 4 At. Wasserstoff. Diese einfache Zusammensetzung kam mir wahrscheinlicher vor als die, welche Hr. Th. v. Saussure der natürlichen Naphtha zuschreibt, in welcher dieser berühmte Chemiker 3 At. Koh. lenstoff und 5 At. Wasserstoff fand.

Jedoch bemerkt Hr. Faraday, dass seine Naphtha nicht gänzlich von Einfach-Hohlenwasserstoff gereinigt werden konnte, wodurch in seiner Analyse der Kohlenstoff vermehrt und der Wasserstoff vermindert werden mußte.

Ich wiederholte demnach die Analyse der natürlichen Naphtha. Die von mir angewendete war seit langer Zeit mit Kalium in Berührung, vollkommen klar und farblos.

- I. 0,340 Naphtha gaben 1,000 Hohlensäure und 0,400 Wasser.
- IL 0,442 Naphtha gaben 1,403 Kohlensäure und 0,490 Wasser.

Die Naphtha enthielt also:

Kohlenstoff	86,4	87,83
W asserstoff	12,7	12,30
	99,1	100,13
d Phaem Rd. VI H	eft. 3.	1

Annal, d. Pharm. Bd. VI. H.

Diese Resultate stimmen mit denen des Hr. v. Saussure überein und die Naphtha muss also betrachtet werden als aus

bestehend, oder aus

Das spec. Gewicht des Naphthadampfes wäre demnach = 2,870, was sich wenig von der durch den Versuch gefundenen entfernt.

Diese Thatsachen sind hinreichend, um das Daseyn zweier besonderen Klassen von ätherischen Oelen, von denen die einen Kohlenstoff und Wasserstoff, die andern außerdem noch Sauerstoff enthalten, festzustellen oder vielmehr zu bestätigen. Auch gestatten die angeführten Analysen anzunehmen, dass diese Zusammensetzungen, durch angewessene Versahrungsarten auf einen festen Zustand zurückgeführt, sämmtlich das Daseyn bestimmter, beachtungswerther Zusammensetzungen verwirklichen werden.