II.

Ueber die Oleinsäure und die Elaidinsäure.

Von

A. LAURENT.

(Ann. de chim. Juin 1837.)

Ich habe schon längst versucht, die Oleinsäure in mein System der abgeleiteten Radicale einzureihen. Es war mir unmöglich, hinlänglich einfache Beziehungen zu entdecken, selbst wenn ich in dieser Säure 2 bis 3 Atome Wasserstoff mehr oder weniger, als Chevreul gefunden hat, annahm. Wenn man ihre Formel folgendermaassen schreibt: $C^{140} H^{120} O^5$, würde man das Verhältniss von 7:6 in dem Radical erhalten. Indess habe ich in einer andern Abhandlung die Behauptung aufgestellt, dass keine Säure durch den Kohlenwasserstoff, aus welchem sie entsteht, mit überschüssigem Sauerstoff repräsentirt werden könne und dass immer dieser Kohlenwasserstoff durch Substitution einen Theil seines Wasserstoffes verloren haben müsse. Wenn man also das Verhältniss von 7:6 gelten lässt, so müsste man $C^{140} H^{118} O + O^4$ als Formel für die Oleinsäure annehmen.

Diese Formel, in Gewichten ausgedrückt, würde sich zu sehr dem Resultate der Analyse nähern, als dass man sie nicht annehmen sollte, wenn anders die Verhältnisse einfach genug wären. Andererseits aber fand ich, dass zu viel Sauerstoff ausserhalb des Radicals vorhanden sei. Denn in allen organischen Säuren habe ich bis jetzt nur 1,2 bis 3 Atome Sauerstoff im Ueberschuss, zur Bildung der Säure, angenommen.

Unter allen möglichen Hypothesen war mir die am wahrscheinlichsten, nach welcher die Oleinsäure von dem Radical $C^{140} H^{140}$, das der Margarinsäure und Stearinsäure angehört, abgeleitet wird und nach welcher ihr die Formel $C^{140} H^{132} O^4 + O$ zukommt, eine Formel, die hinsichtlich des Wasserstoffes am wenigsten von der Analyse abweicht und die dennoch 12 Atome Wasserstoff mehr enthält, als Chevreul gefunden hat.

Mehr als ein Jahr ist vergangen, bevor ich mich entschliessen konnte, die Analyse über diese Säure wieder vor-

412 Laurent, über die Olein- und Elaïdinsäure.

zunehmen, immer hielt mich die Furcht zurück, nichts an den gewissenhaften Arbeiten eines Chemikers ändern zu können, der mit so vieler Ueberlegenheit die fettigen Körper untersucht hat. Jedoch war diese Analyse ein Probiereisen für meine Theorie und ich hoffte, hätte ich das vorausgesehene Resultat erhalten, für meine Mühe reichlich entschädigt zu werden.

Ich bereitete mir Oleinsäure zu verschiedenen Malen und nach verschiedenen Methoden; von den Versuchen aber, die Säure vollkommen rein darzustellen, will ich schweigen; allein diese Versuche haben mir bewiesen, dass die ölige Säure von allen Oleinen noch keine reine Oleinsäure ist. So habe ich z. B. bemerkt, dass das Leinöl, welches als eine Mischung von Oleinsäure mit einigen Hunderttheilen Margarinsäure betrachtet wird, eine flüssige Säure enthält, die sich bei der Destillation im luftleeren Raume anders verhält als die Oleinsäure der Fette, oder vielmehr als eine Mischung der Oleinsäure mit einer ganz verschiedenen Substanz.

Ich komme nun auf das Verfahren Chevreul's zurück; ich bereitete Oleinsäure aus Schweinefett; aber um mich von der Reinheit der Säure zu überzeugen, destillirte ich sie im luftleeren Raume und sammelte nur die beiden ersten Drittel. Ich brachte sie hierauf 24 Stunden lang in Eis; nach Verlauf dieser Zeit aber hatten sich keine Spuren von festen Säuren abgeschieden.

Ich machte hiermit die Analyse und gebrauchte alle Vorsicht, um so wenig als möglich Wasser zu erhalten. Ich trocknete zuerst die Röhre aus, indem ich sie erwärmte und einen Strom trockener Luft hindurchgehen liess, dann füllte ich sie mit Kupferoxyd bei einer Temperatur von 140—150°, und nachdem die Verbrennung beendet war, zog ich Luft, welche über geschmolzenes Kali hinweggegangen war, durch die Röhre. Ich fand folgende Resultate:

0,293 Oleinsäure gaben			
I. 0,818 Kohlensäure	Kohlenstoff	0,226183	77,19
0,322 Wasser	Wasserstoff	0,035742	12,20
	Sauerstoff	0,031075	10,61
		<hr/>	
		0,293000	100,00.

Laurent, über die Olein- und Elaidinsäure. 413

0,311 Oleinsäure gaben:

II. 0,870 Kohlensäure	Kohlenstoff	0,240561	77,35
0,345 Wasser	Wasserstoff	0,038295	12,31
	Sauerstoff	0,032144	10,34
		0,311000	100,00.

III. Der Versuch, wobei die Kohlensäure verloren ging, gab auf 0,333 Oleinsäure 0,370 Wasser, welches 0,04107 Wasserstoff enthält; oder 12,33 Proc.

Diese Zahlen gaben folgende Formel:

		Berechnet:	Gefunden:
C ¹⁴⁰	5350,8	77,53	77,27
H ¹³⁶	848,6	12,30	12,28
O ⁷	700,0	10,17	10,45
	6899,4	100,00	100,00.

Zieht man von dieser Formel 4 Atome Wasser ab, so bleibt für die wasserfreie Oleinsäure C¹⁴⁰ H¹³² O⁴ + O, genau so, wie ich es vorausgesehen hatte.

Ich könnte noch durch andere Beweise die Richtigkeit dieser Formel darthun; allein da meine Untersuchungen noch nicht beendet sind, begnüge ich mich, die Zusammensetzung der Elaidinsäure anzugeben, die, wie man weiss, aus Oleinsäure durch salpetrige Säure gewonnen wird.

Ich stellte mir diese Säure aus Olivenöl nach F. Boudet's Methode dar; doch wandte ich ein wenig mehr salpetersaures Quecksilber an, als dieser Chemiker vorschreibt. Ich reinigte die Elaidinsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren in Alkohol, nachdem ich bereits die Margarinsäure als doppelt margarinsaures Natron abgeschieden hatte, und ihren Schmelzpunkt nahm ich bei der Temperatur an, bei welcher sie fest zu werden begann. Das Thermometer zeigte + 42°, und so lange die Säure im geschmolzenen Zustande blieb, änderte sich die Temperatur nur um ½ Grad. Ich schmolz sie in einem Tiegel; zur Hälfte liess ich sie erstarren und goss den andern flüssigen Theil ab. Ich untersuchte nach und nach den Schmelzpunkt der ersten und zweiten Portion und fand zwischen denselben nicht die geringste Abweichung. Die durch das Schmelzen und Abgiessen erhaltenen Krystalle sind durchsichtig, perlmutterglänzend und haben die Gestalt von Platten, die dem prismatischen System mit rechtwinkliger Basis ange-

414 Laurent, über die Olein- und Elaïdinsäure.

hören; indess werden die Grundflächen durch Flächen, die sich unter einem stumpfen Winkel schneiden, ersetzt, so dass die Krystalle das Ansehen langer sechseitiger Tafeln haben.

Die Margarinsäure, wenn sie unter ähnlichen Umständen krystallisirt, giebt Platten, die vielleicht einem gleichen Systeme angehören, aber die Grundflächen werden durch 2 Flächen ersetzt, die sich unter einem sehr spitzen Winkel schneiden und dem Krystall die Gestalt einer rhombischen Tafel geben.

Die Elaïdinsäure habe ich mit derselben Vorsicht untersucht wie die Oleïnsäure und folgende Resultate gefunden:

0,300 Elaïdinsäure gaben:

I. 0,830 Kohlensäure	Kohlenstoff	0,2295	76,49
0,334 Wasser	Wasserstoff	0,0371	12,17
	Sauerstoff	0,0334	11,14
		<hr/>	<hr/>
		0,3000	100,00.

0,300 Elaïdinsäure gaben:

II. 0,828 Kohlensäure	Kohlenstoff	0,22895	76,31
0,329 Wasser	Wasserstoff	0,03652	12,17
	Sauerstoff	0,03453	11,52
		<hr/>	<hr/>
		0,30000	100,00.

0,495 trockenes elaïdinsaures Natron gaben später geschmolzen mit Chlorwasserstoffsäure 0,048 chloresäures Natron, diess macht 9,701 Chlorür auf 100 Theile Salz, oder 5,174 Natron, welche 7,320 Sauerstoff enthalten.

0,7165 Elaïdinsäure verloren, mit 10 Grammen Bleioxyd erhitzt, 0,024, welches entspricht 3,36 Theilen Wasser auf 100 Theile Säure; diese 3,36 Theile enthalten 2,98 Sauerstoff.

Die Analyse der Elaïdinsäure führt folgende Formel:

		Berechnet:	Gefunden:
C ¹⁴⁰	5350,8	76,446	76,40
H ¹³⁶	448,6	12,122	12,27
O ⁸	800,0	11,432	11,33
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	6599,4	100,000	100,00.

Ziehen wir hiervon 4 Atome Wasser ab, so bleibt für die wasserfreie Elaïdinsäure folgende Formel C¹⁴⁰ H¹³² O⁴ + O²

Wenn C¹⁴⁰ H¹³² O⁶ + H⁴ O² die Formel für die wasserhaltige Elaïdinsäure ist, so müssten 100 Theile Säure 3,71 Wasser enthalten ich habe aber 3,36 darin gefunden.

Laurent, über die Olein- und Elaidinsäure. 415

100 Theile elaidinsaures Natron müssten nach der Formel $(C^{140} H^{132} O^6 + ONa)$ 5,44 Natron und nach der Formel $(C^{140} H^{132} O^6 + ONa + H^2 O)$ 5,33 Theile Natron enthalten; ich habe aber blos 5,174 gefunden.

Boudet, welcher sich mit der Feststellung des Atomgewichts dieser Säure begnügte, fand, dass sie dieselbe Menge von Wasser enthielt, die ich so eben angezeigt habe, aber dass sie eine doppelte Menge Basis sättige. Es ist möglich, dass ich mit doppelt elaidinsaurem Natron gearbeitet habe; jedoch habe ich dieses Salz dargestellt, indem ich die Elaidinsäure durch einen Ueberschuss von kohlsaurem Natron sättigte und das Elaidinsalz in Alkohol auflöste, um es krystallisiren zu lassen. Nachdem ich es lange getrocknet hatte, schmolz ich es; beim Abkühlen wurde es eine feste krystallinische Masse, welche kleine strahlige Kugeln bildete. Dem sei wie ihm wolle, die Resultate dieser Versuche führen auf folgende Formeln:

1) Für den Fall, dass ich ein neutrales elaidinsaures Salz angewendet habe:

Wasserfreie Säure $(C^{140} H^{132} O^4 + O^2)$

Wasserhaltige Säure $(C^{140} H^{132} O^4 + O^2) + H^2 O^2$

Elaidinsaures Natron $(C^{140} H^{132} O^4 + O^2) + Na O + H^2 O$.

2) Nach der Hypothese, dass ich ein doppelt elaidinsaures Salz untersucht habe:

Wasserfreie Säure $(C^{70} H^{66} O^2 + O)$

Wasserhaltige Säure $(C^{70} H^{66} O^2 + O) + H^2 O$

Doppelt elaidinsaures

Natron $2(C^{70} H^{66} O^2 + O) + Na O + H^2 O$

Neutrales elaidinsaures

Salz (Boudet) $(C^{70} H^{66} O^2 + O) + Na O$.

Wenn die Elaidinsäure 132 Atome Wasserstoff enthält, so ist es augenscheinlich, dass die Oleinsäure nicht weniger Wasserstoff enthalten kann; denn man kann unmöglich annehmen, dass diese letztere unter dem Einfluss eines oxydirenden oder eines wasserstoffentziehenden Körpers, wie die salpetrige Säure, Wasserstoff aufnehmen sollte.

Die Bildung der Elaidinsäure lässt sich sehr leicht erklären; nach ihrer Formel sieht man, dass die Oleinsäure nur 1 Atom Sauerstoff aufzunehmen braucht, um sie zu bilden.

416 Laurent, über Einwirkung d. Schwefelsäure

Vergleicht man die Formeln für die Fettsäuren, so findet man, dass zwischen diesen Körpern gemeinsame Beziehungen stattfinden, welche meiner Theorie eine neue Stütze leihen. Man findet nämlich:

Radical	$C^{140} H^{140}$
Stearinsäure	$C^{140} H^{134} O^3 + O^2$
Oleinsäure	$C^{140} H^{132} O^4 + O$
Elaidinsäure	$C^{140} H^{132} O^4 + O^2$
Margarinsäure	$C^{70} H^{67} O^{3\frac{1}{2}} + O^{3\frac{1}{2}}$

III.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Benzoylwasserstoff.

Von

A. LAURENT.

(Ann. de chim. Juin 1837.)

Wenig Versuche haben mir so viel Schwierigkeiten verursacht als diejenigen, die ich in dieser Abhandlung beschreiben werde, und gleichwohl belohnen sie nicht im geringsten meine angewandte Mühe. Ursache mag wohl die ganz eigenthümliche Beschaffenheit des Körpers sein, den ich untersuchte. Das Bittermandelöl ist der Proteus der Chemie; denn behandelt man es mit denselben Reagentien unter scheinbar ganz gleichen Umständen, so bilden sich bald diese bald jene Verbindungen; behandelt man es mit verschiedenen Reagentien, so kommen oft dieselben Körper zum Vorschein. Lässt man z. B. Chlor auf Bittermandelöl wirken, so verwandelt es sich in 7 — 8 Verbindungen, mit Ammoniak in 5 — 6, mit Schwefelsäure erhält man bald diesen bald jenen Körper.

Wenn man berücksichtigt, dass das Oel wegen des hohen Preises häufig aus einer mit süßen Mandeln verfälschten Mischung von Pfirsich-, Aprikosen- und Kirschkörnern bereitet und dass man, je nach der Bereitungsweise, indem man bald reines oder kalkhaltiges oder gesäuertes Wasser anwendet, bald es per ascensum oder descensum destillirt, keine identischen Destillationsproducte erhalten kann; so wird man