p.C. $C_{36}H_{34}O_4$; Nr. 2 aus 9,7 $C_{36}\overset{H_{33}}{Br}O_4$ und 90,3 p.C. $C_{36}H_{34}O_4$ und endlich Nr. 3 aus 9,74 p.C. der ersteren, und 90,53 p.C. der letzteren Säure.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente welche diesen Gemengen entsprächen wären:

	1.	2.	3.
C	74,08	74,97	75,01
H	11,62	11,78	11,78

Die oben angeführten Analysen, ausgeführt mit Säuren, welche noch nicht destillirt waren liefern zugleich den Beweis, dass in der That bei der Destillation der neuen Säure keine Zersetzung eintritt.

XXVIII.

Untersuchung über die in der Cocosbutter enthaltenen flüchtigen Fettsäuren.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Bei einer früheren von mir publicirten Untersuchung über die festen Fettsäuren der Cocosbutter (dies. Journ. LXXXI, 367), habe ich gefunden, dass diese zum grössten Theil aus Laurinsäure bestehen, jedoch einen sehr geringen Gehalt an Palmitinsäure und Myristinsäure enthalten. Ich habe neuerdings auch die flüchtigen Fettsäuren untersucht und habe dabei die früheren von Görgely erhaltenen Resultate bestätigt gefunden.

Eine Menge von ungefähr 3 Kilogr. Cocosbutter wurde mit Kali verseift und die Seife nachher in einer kupfernen Destillirblase durch Schwefelsäure zersetzt und sogleich der Helm aufgesetzt. Die übergegangene Flüssigkeit trennte sich allmählich in zwei Theile, eine wässrige Lösung von

Fettsäuren mit niedrigem Aequivalent und eine ölartige Masse. Erstere wurde sogleich mit Aetzbaryt übersättigt und darauf verdampft, letztere wurde für sich aufgehoben und besonders untersucht. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt bis die übergelassene ölartige Masse leicht erstarrte; das ganze Volumen der bis da gesammelten Flüssigkeit war etwa 40 Liter. Die ölartigen Fettsäuren, welche sich von selbst von der wässrigen Flüssigkeit getrennt hatten, wogen ungefähr 600 Grm.

A. Untersuchung der freien Fettsäuren.

Das butterartige Gemenge von fetten Säuren wurde in Alkohol von 28° gelöst und einer fractionirten Präcipitation mittelst essigsäuren Baryts unterworfen, indem man von Zeit zu Zeit ein wenig Ammon zusetzte, um die freie Essigsäure abzustumpfen. Auf diese Weise erhielt ich neun verschiedene Portionen von Barytsalzen; die hieraus abgetrennten Säuren wurden alle als Laurinsäure erkannt. Sie krystallisirten alle aus Alkohol bei einer Temperatur von 0° C. und hatten einen Schmelzpunkt von ungefähr 42° C. Das zuletzt erhaltene Barytsalz lieferte eine Säure, welche bei der Analyse 72,35 p.C. C und 12,08 p.C. H gab.

Die restirende Flüssigkeit, welche durch essigsäuren Baryt keinen weiteren Niederschlag gab, wurde nun mit essigsäurem Kalk versetzt in der Voraussetzung, dass dadurch die Säuren mit einem niedrigeren Kohlenstoffgehalt in Verbindung mit Kalk sich abscheiden würden.

In der That entstand auch ein Niederschlag, aber dieser bestand wieder zum grössten Theil aus laurinsäurem Kalk. Nach einigen weiteren Forschungen hatte ich bald die Gelegenheit zu erfahren, dass bei den niedrigeren Fettsäuren die fractionirte Präcipitation keinen günstigen Erfolg hatte und der früher von Görgen zur Trennung der verschiedenen Verbindungen $C_nH_nO_4$ befolgte Methode weit nachstand. Ich entschloss mich daher, diese zu benutzen. Sie ist zwar langwierig, aber befähigt uns zu einer sehr genauen Trennung. Sie hat gar keine Beschwerde wo es sich darum handelt, um capronsäuren, caprylsäuren und caprinsäuren Baryt zu trennen, weil die Löslichkeit dieser

Salze sehr verschieden ist; sie ist dagegen äusserst zeitraubend, wenn man die Trennung von caprinsaurem und laurinsaurem Baryt bezweckt, denn obgleich auch diese zwei Salze eine ziemlich verschiedene Löslichkeit in Wasser haben, so bedarf man enorme Massen Wasser, um eine nur geringe Menge caprinsauren Baryt zu lösen. Ausserdem geht die Lösung dieses Salzes äusserst langsam von Statten.

Die ganze Masse, welche nach der Absonderung der Laurinsäure übrig blieb, wurde also mit Ammon in Ueberschuss versetzt und mit Chlorbaryum niedergeschlagen und sodann wurden die Barytsalze mit viel Wasser wiederholt ausgekocht und die Flüssigkeit heiss filtrirt. Nach einigen Minuten setzte sich in der Regel eine geringe Menge eines weissen Salzes ab, welches in jeder Hinsicht eine vollkommene Aehnlichkeit mit dem von Görgey beschriebenen caprinsaurem Baryt zeigte und unter dem Mikroskop als ein krystallinischer Körper erschien. Die nach vollkommener Erkaltung nochmals filtrirte Flüssigkeit lieferte bei weiterer Eindampfung und Stehenlassen eine krystallinische Masse, von den ersten dürrtigen Krystallen ganz und gar verschieden und der Beschreibung des caprylsauren Baryts entsprechend. Ich erwähne hier noch, dass ich niemals die Krystallisation von laurinsaurem Baryt, wie sie Görgey beschreibt, wahrgenommen habe. Niemals wurde, sogleich nach Filtration der heissen Flüssigkeit, die Abscheidung eines weissen Salzes gesehen. Vielleicht lässt sich diess abweichende Verhältniss dadurch erklären, dass die relative Menge der verschiedenen Barytsalze bei mir eine andere war als bei Görgey's Untersuchungen; ich erinnere, dass die grösste Masse der Laurinsäure vorher schon weggeschafft worden war.

Nachdem ich eine ziemlich grosse Menge der von mir für caprinsauren und caprylsauren Baryt gehaltenen Salze gesammelt hatte, wurden diese jedes für sich durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und dabei in verschiedenen Portionen auskrystallisirt.

Die verschiedenen nach einander gesammelten Theile der beiden physisch verschiedenen Salze waren, wie die Barytbestimmung erwies, von gleicher Zusammensetzung.

Eine Elementaranalyse einiger daraus bereiteten Präparate gab folgende Resultate:

I. Analyse der aus dem ersteren Barytsalze bereiteten Silberverbindung (bei 40° C.) getrocknet.

0,3692 Grm. gaben 0,5800 Grm. CO₂ und 0,2282 Grm. HO.

0,2380 Grm. gaben 0,0923 Grm. Ag.

Hieraus berechnet man folgende Procente:

C	42,84	—
H	6,98	—
Ag	—	38,78

Die Formel C₂₀H₁₉AgO₄ entspricht folgenden Zahlen:

C	43,01
H	6,81
Ag	38,71

Weiter gaben 0,1594 Grm. des auf 40° C. getrockneten Barytsalzes 0,0644 BaOCO₂ = 31,3 p.C. BaO; die Formel des caprinsauren Baryts erheischt einen Gehalt von 31,9 p.C. BaO.

II. Analyse eines Zinksalzes aus dem zuletzt krystallisirten Barytsalze erhalten.

0,2774 Grm. gaben 0,5503 Grm. CO₂ u. 0,2173 Grm. HO.

0,4266 „ „ 0,8491 „ „ „ 0,3275 „ „

0,5278 „ „ 0,1151 „ ZnO.

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgende Zusammensetzung in Procenten:

C	54,28	54,34	—
H	8,70	8,52	—
ZnO	—	—	23,14

Die Formel C₁₆H₁₅ZnO₄ entspricht folgenden Zahlen:

C	54,80
H	8,55
ZnO	23,08

Das zu niedrige Ergebniss für den Kohlenstoffgehalt schreibe ich einer anfangenden Zersetzung während des Trocknens auf 120° C. zu; dabei war das Entweichen einer geringen Menge Caprylsäure deutlich bemerkbar.

B. Untersuchung der wässrigen Flüssigkeit.

Die früher erwähnte Flüssigkeit, welche die in Wasser gelösten Fettsäuren enthielt und mit Baryt übersättigt war, lieferte bei gehöriger Concentration eine grosse Menge der Krystalle, welche ich als caprylsauren Baryt kennen gelernt hatte, nebst einer geringen Quantität caprinsauren Baryts. Nachdem sich keine Krystalle dieser zwei Verbindungen mehr zeigten, blieb eine syrupöse eigenthümlich riechende Lösung eines Barytsalzes zurück, deren ganze Menge nur etwa 50 Grm. betrug. Unter einer Glocke mit Schwefelsäure einer trocknen Atmosphäre ausgesetzt, gab sie endlich eine braune Krystallmasse, welche durch weiteres Krystallisiren gereinigt wurde. Zuletzt erhielt ich so eine geringe Menge kleine kugelförmige Krystalle. Ein daraus bereitetes Zinksalz zeigte sich bei der Analyse als capronsaures Zinkoxyd:

0,3151 Grm. bei 75° C. getrocknet, gaben 0,5663 Grm. CO₂ und 0,2137 Grm. HO.

0,4251 Grm. bei 75° C. getrocknet, gaben 0,1527 Grm. ZnO.

Hieraus berechnet man folgende Procente an Kohlenstoff, Wasserstoff und Zinkoxyd:

C	49,00	—
H	7,53	—
ZnO	—	27,5

Die Formel des capronsauren Zinkoxyds entspricht folgenden Zahlen:

C	48,81
H	7,45
ZnO	27,45

Aus der oben mitgetheilten Untersuchung ergibt sich also die Bestätigung der früher von Görgéy erhaltenen Resultate, und ist die Anwesenheit von Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure in der Cocosbutter ausser Zweifel gesetzt. Ich habe mich vergeblich bemüht, auch Buttersäure darin nachzuweisen. Die Mutterlauge, welche vom capronsauren Baryt abgegossen war, lieferte bei weiterer Krystallisation bis zum letzten Tropfen stets dasselbe Salz.

Es ist schwierig, genau das Verhältniss anzugeben worin die drei erwähnten Glieder der Gruppe $C_nH_nO_4$ in der Cocosbutter vorkommen. Ich begnüge mich, hier mitzutheilen, dass ich aus der ganzen Menge von 3 Kilogramm Material nur 6—7 Grm. Capronsäure ($\frac{1}{5}$ p.C.), 12 Grm. Caprinsäure ($\frac{2}{5}$ p.C.) und ungefähr 100 Grm. Caprylsäure ($3\frac{1}{3}$ p.C.) erhalten habe.

XXIX.

Untersuchung einiger laurinsaurer Salze.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Die laurinsäuren Salze sind bisher noch wenig untersucht, und soweit mir bekannt ist, sind nur einige derselben von Marsson (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXI, p. 333), Görgéy (Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI, p. 290) und Heintz (Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI, p. 43) bereitet und in Bezug auf ihre Zusammensetzung und Eigenschaften erforscht. Ich habe versucht, diese Lücke einigermaassen auszufüllen und theile im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchung einiger Laurate mit, welche aus einer grossen Menge mir zu Gebote stehenden reinen Laurinsäure bereitet sind.

Die Bereitung der neutralen Laurate des Kali und Natron kann stets in der Weise geschehen, dass Laurinsäure mit einem grossen Ueberschuss von Alkalicarbonat und Wasser erwärmt, das Gemenge auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft, bei 120° C. getrocknet und weiter mit absolutem Alkohol ausgezogen wird. Die siedende Flüssigkeit, durch ein warm gehaltenes Filter gegossen, setzt sehr bald die neutrale Verbindung in der Form einer steifen Gallerte ab, welche durch Auspressen in einem leinenen Tuche von einer Spur Alkalicarbonat befreit wer-