Aether einen Grundbestandtheil mancher natürlichen Substanzen, z. B. des Bernsteins, ausmachen.

Das Camphol ist das erste Beispiel einer Reihe einatomiger Alkohole, welche durch die Formel $C_{2n}H_{2n-2}O$ charakterisirt sind.

Ich habe auch noch mit andern als den erwähnten Substanzen Versuche gemacht, musste diese aber wegen Mangel an Material und wegen der Schwierigkeit der Reinigung der Producte aufgeben. Die vorliegenden Versuche, welche sich an die von mir über die zuckerartigen Substanzen und an die Versuche Anderer anschliessen, zeigen jedoch, dass die meisten ternären sauerstoffhaltigen organischen Substanzen einer kleinen Anzahl von Fundamentalgruppen angehören: den Säuren, Alkoholen, Aldehyden und gepaarten Körpern, welche durch Vereinigung der ersteren entstehen. Diesen Kategorien muss man die genannten organischen Substanzen anzuschliessen suchen. Die sich täglich verbessernden Methoden der Analyse und Synthese gestatten den Untersuchungen eine bestimmte Basis zu geben und die Resultate zurückzuführen auf eine kleine Zahl.

II.

Einige neue Aether der Stearin- und Margarinsäure.

Von

Hanhart.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVII (No. 5.) p. 230.*)

Das vergleichende Studium verschiedener Aether hat zu einigen allgemeinen Beziehungen geführt, welche zwischen den physikalischen Eigenschaften dieser Körper und

ihrer chemischen Zusammensetzung stattfinden; ich erinnere nur an die Beziehungen, welche zwischen der Dichte, dem Kochpunkte, der specifischen Wärme, der Strahlenbrechung der zusammengesetzten Aether und denselben Eigenschaften bei den Körpern stattfinden, aus welchen diese Aether entstehen, d. h. bei den Säuren und Alkoholen.

Ich dachte, dass es von Interesse sein müsste, in ähnlicher Weise den Schmelzpunkt bei Verbindungen zu vergleichen, welche durch ihre wesentlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind; derartige Verbindungen sind die Aether, welche durch Vereinigung von Fettsäuren und Alkoholen entstehen. Zu diesen Versuchen wendete ich Stearinsäure und Margarinsäure einerseits und Methyl-, Amyl- und Caprylalkohol andererseits an. Einige dieser Aether sind längst bekannt, andere dagegen bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Es war natürlich nöthig, die Fettsäuren in vollkommen reinem Zustand anzuwenden, da die geringste Verunreinigung die Resultate werthlos gemacht haben würde. Die Stearinsäure stellte ich nach Chevreul aus Hammeltalg dar, sie schmolz bei 70°; die Margarinsäure aus Menschenfett, ihr Schmelzpunkt lag bei 60°*).

Die Aether selbst stellte ich im Allgemeinen nach Berthelot's Methode dar, indem ich den Alkohol mit der Säure in zugeschmolzenen Röhren während einiger Tage auf 200° erhitzte. Das Product enthält etwas Aether, man digerirt es einige Zeit im Wasserbade mit gelöschtem Kalk, um die freie Säure von der neutralen Verbindung zu trennen und nimmt dann mit gewöhnlichem Aether wieder auf. Ist der angewendete Alkohol wenig flüchtig, so entfernt man den Ueberschuss desselben durch gewöhnlichen Alkohol, in welchem die Fettsäure-Aether sehr wenig löslich sind. Die Verbindung muss sich in kochendem Alkohol gelöst neutral gegen Lakmustinctur verhalten.

*) Dem Verf. scheinen die Untersuchungen von Heintz, nach welcher Chevreul's Margarinsäure eine mit Stearinsäure gemengte Palmitinsäure ist, unbekannt geblieben zu sein. D. Red.

Man kann die Fettsäureäther ebenso nach der gewöhnlichen Methode darstellen, indem man während 3 Stunden trocknes Chlorwasserstoffgas über ein Gemenge aus dem resp. Alkohol und der Fettsäure streichen lässt, man erhält aber die Fettsäureäther nicht so rein wie im ersten Falle.

Ich habe die Aether der Methylmargarin-, Aethylmargarin-, Caprylmargarin-, Methylstearin-, Aethylstearin-, Amylstearin- und Caprylstearinsäure untersucht. Unter diesen sind der Amylmargarinsäure-, Caprylmargarinsäure- und der Caprylstearinsäureäther neu.

Diese drei Aether sind neutral, flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, farb- und geruchlos, sie sind geschmacklos und machen auf Papier Fettflecke. Die Formel der drei Verbindungen ist nicht zweifelhaft, dennoch habe ich den Amylmargarinsäureäther analysirt:

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	77,65	77,43
Wasserstoff	12,95	13,13
Sauerstoff	9,40	9,44
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die Schmelzpunkte dieser verschiedenen Aether sind folgende:

				Differenz.
Methyl-Margarin-säureäther	+27,5	Methyl-Stearin-säureäther	+38	+10,5
Aethyl-Margarin-säureäther	22	Aethyl-Stearin-säureäther	31	11
Amyl-Margarin-säureäther	14 (wird b. 11° fest)	Amyl-Stearin-säureäther	2,5	11
Capryl-Margarin-säureäther	8,5	Capryl-Stearin-säureäther	-4,5	-13
Margarinsäure	60	Stearinsäure	70	+10

Diese Schmelzpunkte können unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten verglichen werden.

1) Wenn man jeden Margarinsäureäther mit dem correspondirenden Stearinsäureäther vergleicht, so bemerkt man, dass letzterer im Allgemeinen bei höherer Temperatur schmilzt als jener; die Differenz ist 10—11°.

d. h. dieselbe wie die zwischen den Schmelzpunkten der freien Fettsäuren. Die Capryläther machen jedoch eine Ausnahme, vielleicht in Folge von beigemengten Unreinigkeiten. In den andern Fällen findet man dieselbe annähernde Proportionalität, welche im Allgemeinen zwischen der Veränderung der physikalischen Eigenschaften und der des chemischen Aequivalents analoger Verbindungen beobachtet wird.

2) Die Vergleichung der Schmelzpunkte solcher Aether, welche aus derselben Säure und verschiedenen Alkoholen entstanden sind, zeigt eine merkwürdige Eigenthümlichkeit. In dem Maasse als sich das Aequivalent des Alkohols erhöht, sinkt der Schmelzpunkt dieser Fettsäureäther, aber es scheint diese Erniedrigung in keiner regelmässigen Progression zu erfolgen. Auch scheint sie sich nicht bis zum Ende der Alkoholreihe zu erstrecken, denn die Margarinsäureäther des Aethyl-, Cerotin- und Mellissinalkohol scheinen höhere Schmelzpunkte als alle vorhergehenden zu haben, wie sich am Wallrath, dem Chinawachs und dem Bienenwachs zeigt. Wenn man desshalb den Gang der Schmelzpunkte durch eine Curve darstellen wollte, indem man das Aequivalent als Abscisse und die Temperatur als Ordinate nimmt, so würde diese Curve sich unter fortwährendem Fall der Axe der Abscissen nähern, dann ihre Richtung ändern und aufsteigend sich wieder von der Axe entfernen.

Es ist schwer, die Ursachen dieser Erscheinung einzusehen, aber es scheinen die bis jetzt unbekannten Schmelzpunkte der verschiedenen Alkohole zusammenzuhängen mit ihrem physikalischen Zustande, der sich mehr und mehr von dem des Wassers entfernt und sich dem der fetten Körper nähert.

Man kann in der That die Annäherung, welche zwischen den Schmelzpunkten der Fettsäureäther verschiedener Alkohole und den Schmelzpunkten der mit diesen Alkoholen correspondirenden Säuren stattfindet, nicht ableugnen. Die Ameisensäure und die Essigsäure, flüssig wie Wasser und mit diesem mischbar, schmelzen bei gewöhnlicher Temperatur, während die Buttersäure und die

Valeriansäure, schon ölig und wenig in Wasser löslich, nur bei einer sehr tief unter Null liegenden Temperatur fest werden. Dagegen erhöhen sich die Schmelzpunkte der eigentlichen Fettsäuren bis 60—70° und darüber.

Es ist mithin der Gang der Schmelzpunkte der Säuren analog mit dem der Schmelzpunkte solcher Aether, welche ein und dieselbe Fettsäure mit den verschiedenen dieser Säure correspondirenden Alkoholen bildet.

III.

Ueber die Aether des Glykols.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. 1858, t. XLVII. (No. 8.) p. 346.)

Das Glykol, $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \bigg\} \text{O}_4$, wird durch Natrium energisch angegriffen, unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Natrium-Glykol, $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{NaH} \end{smallmatrix} \bigg\} \text{O}_4$, einer festen, krystallinischen und vollkommen weissen Substanz. Dieselbe giebt beim Schmelzen mit überschüssigem Natrium nochmals Wasserstoff ab und es bildet sich die Verbindung, $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \bigg\} \text{O}_4$. Die Bildung der letzteren Verbindung ist nur schwierig zu vollenden, weil das Product fest wird und das Natrium unter diesen Umständen nur langsam und unvollkommen einwirken kann.

Jodäthyl wirkt bei der Temperatur des Wasserbades auf die Verbindung $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{Na}_2\text{H} \end{smallmatrix} \bigg\} \text{O}_4$ ein, es entsteht unter doppelter Zersetzung Jodnatrium und Aethylglykol $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \bigg\} \text{O}_4$.
Dieses ist eine ätherartige, sehr angenehm riechende