Die fetten Säuren des mexikanischen Argemone - Oels.

Von Dr. Aug. Burgemeister.

Im Anschluss an die Untersuchungen des Dr. O. Frölich über die flüchtigen Säuren dieses Oels (Arch. d. Pharm. II. Reihe 145. Bd., S. 57) unternahm ich die Trennung der Fettsäuren aus der mir von ihm überlieferten Natronseife.

Ungefähr 250 Grm. derselben wurden in heissem Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedenen Säuren mit Wasser gewaschen und im Wasserbad mit feingeriebenem Bleioxyd bis zur vollkommenen Pflasterbildung erhitzt. Da die Verbindungen der Talgsäuren mit Bleioxyd in Aether unlöslich sind, derselbe aber das ölsaure Bleioxyd, auch die Bleiverbindungen der während der Arbeit entstandenen Oxydationsproducte und den gebildeten braunen Farbstoff löst: so wurde das Pflaster vollkommen mit Aether erschöpft, und die klare Lösung von dem Rückstand abfiltrirt.

Derselbe wurde mit Alkohol und Salzsäure in der Hitze zersetzt und das Chlorblei von der fast farblosen alkoholischen Lösung abfiltrirt, der Alkohol wurde abdestillirt und die hinterbleibenden Säuren so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis alle Salzsäure entfernt war. Die blättrigkrystallinische Säuremischung löste ich in so viel kochendem Alkohol, dass beim Erkalten keine Ausscheidung erfolgte, setzte zur siedenden Lösung den dritten Theil vom Gewichte der Talgsäuren krystallisirten Bleizucker in Alkohol gelöst, und einige Tropfen Essigsäure, da in der Hitze schon eine geringe Ausscheidung erfolgte. Den nach dem Erkalten ausgeschiedenen Niederschlag (I) filtrirte ich ab und presste ihn zwischen Fliesspapier. Die übrige Lösung fällte ich durch einen geringen Ueberschuss der alkoholischen Bleizuckerlösung, sammelte den Niederschlag (II) für sich und presste ihn ebenfalls.

Nr. I wird andere Säuren enthalten müssen, als Nr. II, falls, wie dies gewöhnlich der Fall ist, mehrere fette Säuren zugleich vorkommen. Zur weiteren Trennung zersetzte ich jeden der beiden Niederschläge für sich durch ein Gemisch von Weingeist und Salzsäure, filtrirte vom Chlorblei ab,

kochte das Filtrat mit wässriger Kalilauge, entfernte den Weingeist durch Destillation und schied aus der rückständigen Seife durch Salzsäure die fetten Säuren. Die Säuren aus Nr. I behandelte ich in weingeistiger Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung wie oben, und erhielt dadurch zwei neue Portionen Ia und Ib.

Die Säure Ia war blättrig krystallinisch, hatte nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von $59^{\circ},5$ C.

0,1979 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,5440 Grm. CO^2 , entspr. 0,1483 Grm. $= 74,9\%$ C., und 0,2314 Grm. H^2O , entspr. 0,02571 Grm. $= 13,0\%$ H.

Demnach wäre also die Säure Ia reine Palmitinsäure $= \text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^2$:

gef.	ber.
C = $74,9\%$	$\text{C}^{16} = 75,0\%$
H = $13,0\%$	$\text{H}^{32} = 12,5\%$
	$\text{O}^2 = 12,5\%$

Die Säure Ib — mit etwas niedrigerem Schmelzpunkt als Ia — gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2504 Grm. gaben 0,6791 Grm. CO^2 , entspr. 0,18521 Grm. $= 74,0\%$ C. und 0,2843 Grm. H^2O , entspr. 0,031588 Grm. $= 12,6\%$ H. Sie ist also ein Gemisch von Palmitin- und Myristinsäure:

ber.	gef.	ber.
$\text{C}^{16} = 75,0\%$	C = $74,0\%$	$73,7\% = \text{C}^{14}$
$\text{H}^{32} = 12,5\%$	H = $12,6\%$	$12,3\% = \text{H}^{28}$
$\text{O}^2 = 12,5\%$		$14,0\% = \text{O}^2$

Die Säure II wurde ganz so wie I in 2 Fractionen getrennt, bloss statt essigsaurem Bleioxyd wurde essigsaure Magnesia angewandt.

Der Theil IIb wurde analysirt, und folgende Resultate erhalten:

0,2529 Grm. gaben 0,6887 Grm. CO^2 , entsprechend 0,187827 Grm. $= 74,2\%$ C., und 0,2868 Grm. H^2O , entspr. 0,031866 Grm. $= 12,6\%$ H. Demnach ist dieselbe ein Gemisch von Myristinsäure $= \text{C}^{14}\text{H}^{28}\text{O}^2$ mit Palmitinsäure $\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^2$.

ber	gef.	ber.
$C^{16} = 75,0\%$	$C = 74,2\%$	$73,7\% = C^{14}$
$H^{32} = 12,5\%$	$H = 12,6\%$	$12,3\% = H^{28}$
$O^2 = 12,5\%$		$14,0\% = O^2$
<hr/> 100,0		<hr/> 100,0.

Die ätherische Lösung des ölsauren Bleioxyds wurde durch Destillation vom Aether befreit und der Rückstand mit heisser, verdünnter Salzsäure zersetzt; die abgeschiedene Säure mit warmen Wasser gewaschen, in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst und mit Chlorbaryum gefällt. Ein Versuch, die braungefärbte Oelsäure durch mehrstündiges Erkälten auf $-20^{\circ}C$. zum Krystallisiren zu bringen, war ohne Erfolg, sie wurde nur etwas dickflüssiger.

Der grobflockige, gelbe Niederschlag von ölsaurem Baryt färbte sich nach einigem Stehen an der Luft dunkler und backte zusammen, eine Eigenschaft, die dem leinölsauren Baryt zukommt; er wurde nach dem Abfiltriren und Trocknen oft mit heissem Alkohol behandelt, um ihn rein zu erhalten. Aus der filtrirten alkoholischen Lösung schieden sich nach längerem Stehen weisse, warzenförmige Krystalle aus, die gesammelt und getrocknet wurden; sie betrugten aber nur einen kleinen Theil des rohen Barytsalzes. Zur Bestimmung des Baryumgehaltes wurden 0,4969 Grm. des fettig anzufühlenden Barytsalzes im Platintiegel vorsichtig erhitzt, und dann stark geglüht, bis der Rückstand weiss war: es hinterblieben 0,1425 Grm. kohlen. Baryt, entspr. 0,099099 Grm. Ba = 19,94% Ba. Da der ölsäure Baryt nach der Formel $C^{18}H^{33}BaO^2$ 16,2% Ba, der leinölsäure aber nach der Formel $C^{16}H^{27}BaO^2$ 17,8% Ba verlangt: so lässt sich wohl annehmen, dass das untersuchte Salz aus leinölsaurem Baryt bestand. Ausserdem spricht dafür noch, dass einige Gramme der freien Säure durch salpetrige Säure nicht fest wurden, also keine Elaëdinsäure bildeten; sowie das Flüssigbleiben der Säure bei $-20^{\circ}C$.

Nach diesen Untersuchungen bestehen die Fettsäuren des Oeles von *Argemone mexicana* aus: Palmitinsäure

$C^{16}H^{32}O^2$, Myristinsäure $C^{14}H^{28}O^2$ und Leinölsäure $C^{16}H^{28}O^2$. — O. Frölich hatte als flüchtige Säuren im Argemone-Oel gefunden: Buttersäure, Valeriansäure, Essigsäure und Benzoësäure.

Jena, den 30. Juni 1871.

Ueber die Anwendung der Polarisation zur Bestimmung des Werthes der Chinarinden.

Von O. Hesse.

(Als Separatabdruck aus d. Sitzungsberichten d. Deutsch-Chemischen Gesellschaft in Berlin vom Hrn. Verfasser eingesandt. *H. L.*).

Die starke Ablenkung der Polarisationssebene, welche die meisten Chinaalkaloide bewirken, soll sich nach de Vry*) vortrefflich zur Werthbestimmung der Chinarinden eignen. Freilich scheint dabei de Vry ganz ausser Acht zu lassen, dass dieser Werth nicht allein vom Chiningehalt bedingt wird, denn sonst würden ja die Rinden, welche aus den asiatischen Cinchonaplantagen neuerdings wiederholt in grösseren Posten in Amsterdam und London angeboten wurden und die zum Theil de Vry nicht unbekannt geblieben sind, nicht zu enorm hohen Preisen verkauft worden sein, da sie doch meist nur äusserst geringe Mengen Chinin enthielten, bisweilen auch frei davon waren. Wenn ich nicht irre, so beabsichtigt de Vry den Werth der Chinarinden nur nach deren Chiningehalt zu bemessen; es wäre dann gewiss ein leichtes, denselben mittels des Polariskopes zu bestimmen, wenn diese Rinden eben nur Chinin enthielten. So aber wird dieses Alkaloid in der Natur von fünf und vielleicht noch von mehr Basen begleitet, die zwar nicht alle gleichzeitig in ein und derselben Rinde vorkommen, immerhin aber in solcher Weise, dass die Beobachtung der Ablenkung der Ebene, welche die Gesamtheit der Alkaloide einerseits und der in Aether schwer lösliche Antheil derselben andererseits bewirkt,

*) The pharm. Journ. and Transact. Nr. 53. S. 1. 1871.