flüssigen Cedernöl angestellte Versuche nicht mit Stillschweigen übergehen. Ich erhielt dieses Oel dadurch, dass ich es durch Pressen von dem festen Oele abschied. Ich unterwarf dieses flüssige Oel mehreren gehörig geleiteten Destillationen, wobei ich nur die bei der Destillation zuerst übergehenden Portionen sammelte. Die in der Retorte zurückbleibenden letzten Portionen waren mehr oder weniger mit festem Oele beladen. Ich erhielt endlich eine Flüssigkeit, welche zwischen 264 und 268°C. siedet und welche bei der Analyse folgende Resultate lieferte:

0,208 Substanz gaben 0,688 Kohlensäure und 0,213 Wasser, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff 88,86

Wasserstoff 11,30.

Diess ist daher dieselbe Zusammensetzung wie die des künstlichen Cedrens, welches ich durch Behandlung des festen Oeles mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten habe. Das flüssige Cedernöl hat einen angenehmen Geruch als das Cedren. Sein spec. Gew. ist bei 14,5°C. 0,98, dasselbe, wie das des Cedrens. Sein Siedepunct ist etwas höher als der des künstlichen Cedrens, wahrscheinlich ist es aber sehr schwierig, wo nicht ganz unmöglich, es durch blosse Destillation gänzlich von dem festen Oele zu befreien. Offenbar ist das vergleichende Studium dieser beiden Körper von dem höchsten Interesse für die Wissenschaft.

XXX.

Ueber einige Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl.

Von

THOMAS GEORGE TILLEY.

(*Philosophical magazine*, June 1841. p. 417.)

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die fetten Säuren ist ein Gegenstand, der neuerlich von Laurent *) und Bromeis **) untersucht wurde, und da die interessanten Re-

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* XVI.

**) *Annalen der Pharm.* Bd. XXXV. S. 86.

sultate, welche sie erhielten, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand lenkten, so veranlasste auch mich des Hrn. Prof. Liebig's Aufmunterung, in seinem Laboratorium die Producte der Oxydation des Oeles aus *Ricinus communis* zu untersuchen, welches in einem so bemerkenswerthen Grade von den anderen fetten Oelen sich unterscheidet.

Ein Theil dieses Oeles wurde mit seinem doppelten Gewicht Salpetersäure vermischt, die mit gleicher Menge Wasser verdünnt war, und so wurde es einer gelinden Hitze in einer Retorte ausgesetzt. Die übergegangenen Theile wurden aufgefangen. Nach kurzer Zeit wurde die Einwirkung sehr heftig und es wurde Gas in solcher Menge entwickelt, dass es den Inhalt der Retorte mit Gewalt durch den Hals schob. Die Retorte muss dann vom Feuer genommen werden und die Einwirkung besänftigt sich allmählig. Wieder auf's Feuer gesetzt und durch ein Sandbad geschützt, ist die Einwirkung nicht so heftig. In der Vorlage findet man Salpetersäure, Wasser und eine besondere flüchtige ölige Säure, welche neue Verbindung den Gegenstand der folgenden Blätter ausmachen soll.

Vermischt man die fettige Substanz, die in der Retorte zurückbleibt, mit Wasser und destillirt sie, so erhält man noch eine neue Quantität der Säure. Sie muss von der flüssigen Säure, auf welcher sie schwimmt, getrennt, mit Wasser gemischt und von Neuem destillirt werden, und dieses Verfahren muss mehrmalige Wiederholung finden. Darnach muss sie getrocknet werden, indem sie über geschmolzener Phosphorsäure steht, denn Chlorcalcium ist deshalb zu diesem Zwecke nicht geeignet, weil es ein wenig von dieser Säure auflöst.

Die auf diese Weise gewonnene Säure ist vollkommen farblos und durchscheinend, hat einen angenehm aromatischen Geruch und einen süssen reizenden Geschmack. Sie ist ein wenig löslich in Wasser, indem sie dieser Flüssigkeit ihren besondern Geruch mittheilt. Sie ist löslich in Salpetersäure, Alkohol und Aether. Erhitzt man sie zu einer Temperatur von 148°C., so beginnt sie zu sieden und ein kleiner Theil destillirt über; erhält man sie aber einige Zeit auf dieser Temperatur, so wird sie schwarz, zersetzt sich und giebt empyreumatische Producte, so dass sie allein nicht destillirt werden kann. Sie brennt mit einer klaren Flamme, welche wenig Rauch giebt;

Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl. 239

fest wird sie nicht, auch wenn man sie bis -17° abkühlt. Diesem Körper habe ich den Namen *Oenanthylsäure* (*oenanthylic acid*) gegeben, aus Gründen, die an einer andern Stelle beigebracht werden sollen. Ihre Zusammensetzung zu bestimmen, wurde die Säure mit Kupferoxyd verbrannt.

1) 0,3305 Substanz gaben 0,7810 Kohlensäure und 0,3330 Wasser.

2) 0,4295 Substanz gaben 0,9905 Kohlensäure und 0,4009 Wasser.

Diess liefert in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohle	65,34	65,33
Wasserstoff	10,83	10,60
Sauerstoff	23,83	24,07
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Oenanthyläther. Dieser Aether bildet sich, wenn man die Säure in starkem Alkohol auflöst und einen Strom von Chlorwasserstoffsäure durch die Lösung treibt. Dann fügt man zu dem Gemisch kohlensaures Kali hinzu, um alle freie Säure zu neutralisiren, und destillirt. Der Aether geht in die Vorlage über und kann von allem Alkohol, den er noch enthalten könnte, durch Behandlung mit Wasser befreit werden. Zuletzt muss er über Calciumchlorid in einem Strome von kohlensaurem Gas destillirt werden, da er durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei der Temperatur seines Siedepunctes zersetzt wird. Der so gewonnene Oenanthyläther ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, und hat einen besonders angenehmen Geruch, nicht unähnlich dem von Nitrobenzid. Er hat einen süssen, etwas stechenden Geschmack, der ein unangenehmes Gefühl auf dem Gaumen zurücklässt. Er ist löslich in Aether und Alkohol und brennt mit einer klaren blauen Flamme, welche gar keinen Rauch entwickelt. Fest wird er bei der Temperatur, welche durch die Mischung von Schnee und Salz entsteht, und ist dann krystallinisch.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,2195 Substanz 0,5485 Kohlensäure und 0,3195 Wasser, was auf 100 Theile macht:

Kohle	68,57
Wasserstoff	11,57
Sauerstoff	19,86
	<hr/> 100,00

und auf folgende Zusammensetzung hinleitet:

		Procent.
18 At. C	=	1375,80 68,71
18 - H	=	224,63 11,22
4 - O	=	400,00 20,07
		<hr/>
		2000,43 100,00.

Nimmt man nun an, dieser Aether sei zusammengesetzt aus 1 At. Aethyloxyd und 1 At. wasserfreier Säure, so haben wir für letztere die Zusammensetzung:

und fügt man dazu 1 At. Wasser, um das Hydrat zu bilden, so haben wir in 100 Theilen:

14 At. Kohle	=	1070,09 65,05
28 - Wasserstoff	=	174,71 10,62
4 - Sauerstoff	=	400,00 24,33
		<hr/>
		1644,80 100,00,

welches berechnete Resultat mit den oben durch den ausgeführten Versuch erhaltenen Zahlen übereinstimmt.

Oenanthylsaures Silberoxyd. Diess Salz kann man leicht bereiten, wenn man eine neutrale ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd fällt; es fällt in Gestalt eines weissen flockigen Pulvers.

1) 0,7165 Gr. dieses Salzes gaben 0,3265 Silber, welches 0,3509 Th. Silberoxyd entspricht; diess giebt procentisch:

Silberoxyd	48,89
Oenanthylsäure	51,11
	<hr/>
	100,00,

wonach das Atomgewicht der Säure auf 1517,0 kommt, während das berechnete Resultat 1532,33 war. Bei der Verbrennung des Salzes mit Kupferoxyd, nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, gaben 0,7350 Theile 0,9360 Kohlensäure und 0,3675 Wasser.

2) 0,8785 Gr. gaben 1,1300 Kohlensäure und 0,4505 Wasser. Diess liefert in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohle	35,29	35,56
Wasserstoff	5,55	5,68
Sauerstoff	10,27	9,78
Silberoxyd	48,89	48,98
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

und führt zu folgender theoretischer Zusammensetzung:

Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl. 241

		Procent.
14 At. Kohle	1070,090	35,86
26 - Wasserstoff	162,233	5,43
3 - Sauerstoff	300,000	10,07
1 - Silberoxyd	1451,611	48,64
Atomgew.	2983,934	100,00.

Die Formel für diess Salz ist also:

Oenanthylsaurer Baryt. Dieses Salz bildet sich, wenn man kohlensauen Baryt mit einer alkoholischen Lösung von Oenanthylsäure kocht, bis die Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigt. Die Lösung muss filtrirt werden, so lange sie noch heiss ist, und beim Abkühlen setzt sich das Salz in schönen perlenglänzenden Blättern ab, welche in Aether nicht, wohl aber in Alkohol und Wasser auflöslich sind.

0,3520 dieses Salzes gaben 0,1735 kohlensauen Baryt oder 0,1346 Baryt, so dass das hieraus berechnete Atomgew. der Säure 1545,54 ist. Es giebt in 100 Theilen:

38,23 Baryumoxyd,
61,77 Oenanthylsäure,
<hr/> 100,00.

I. 0,4395 desselben Salzes, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,6645 Kohlensäure und 0,2740 Wasser.

II. 0,3460 Salz gaben 0,5200 Kohlensäure und 0,2190 Wasser.

Fügt man zu dem Kohlenstoffe noch den Theil, der als Kohlensäure in Verbindung mit dem Baryt in der Verbrennungsröhre zurückbleibt, so erhalten wir in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohle	44,84	44,58
Wasserstoff	6,91	6,87
Sauerstoff	10,02	10,32
Baryt	38,23	38,23
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00,

was folgende theoretische Zahlen giebt:

		Procent.
14 At. Kohlenstoff	1070,09	42,98
26 - Wasserstoff	162,23	6,51
3 - Sauerstoff	300,00	12,07
1 - Baryumoxyd	956,88	38,44
	<hr/> 2489,20	<hr/> 100,00.

Aus den vorhergehenden Zahlen ersieht man, dass ein Ueberschuss von Kohle gefunden wurde, aber diess kann man der hohen Temperatur zuschreiben, die erforderlich war, um die letzten Kohlentheilchen zu verbrennen, wodurch etwas von der Kohlensäure aus dem kohlensauren Baryt in der Verbrennungsröhre ausgetrieben worden sein mag.

Die Formel für dieses Salz ist 1 At. Oenanthylsäure und 1 At. Baryumoxyd, oder $C_{14}H_{26}O_3 + BaO$.

Oenanthylsaurer Kali erhält man, wenn man das Carbonat dieses Alkali's mit Oenanthylsäure sättigt; es krystallisirt nicht, nimmt aber beim Abdampfen die Gestalt einer dicken durchscheinenden Gallerte an.

Das Kupfersalz krystallisirt in schönen Nadeln von reicher grüner Farbe, löslich in Wasser und auch ein wenig in Alkohol.

Der önanthylsaure Strontian erscheint in Gestalt von hellglänzenden Schuppen, sehr ähnlich dem entsprechenden Barytsalze.

Es lässt sich aus den gegebenen Analysen auf einmal übersehen, dass die Zusammensetzung der wasserfreien Oenanthylsäure $C_{14}H_{26}O_3$ ist, und als solche tritt sie in folgende Verbindungen:

Oenanthylat von Wasser	$C_{14}H_{26}O_3 + H_2O$
— — Aethyloxyd	$C_{14}H_{26}O_3 + C_2H_{10}O$
— — Baryum	$C_{14}H_{26}O_3 + BaO$
— — Silber	$C_{14}H_{26}O_3 + AgO$

Nun wurde vor einiger Zeit entdeckt, dass der Wein seinen besondern Geschmack einer eigenthümlichen, mit Aethyl- oxyd verbundenen Säure verdanke. Dieser Säure gaben ihre Entdecker, Liebig und Pelouze, den Namen *Oenanthsäure*. Dieselbe hat folgende Zusammensetzung:

Die Analogie zwischen dieser Säure und der beschriebenen fällt augenblicklich auf, und die Zusammensetzung der beiden Säuren könnte uns zu der Annahme führen, dass sie Oxyde desselben Radicals seien, welches vorläufig betrachtet werden kann, als bestände es aus $C_{14}H_{26}$, während die beiden Säuren respective

Aus diesen Gründen habe ich dem höhern Oxyd den Na-

men Oenanthylsäure gegeben und schlage für Liebig's und Pelouze's niedrigeres Oxyd den Namen *önanthylige Säure* vor.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Oenanthylsäure mit Laurent's Azoleinsäure *) identisch ist, aber er erhielt sie nicht im Zustande der Reinheit. Destillirt man das önanthylsaure Silberoxyd, so geht in die Vorlage ein Oel und ein fester Körper über, deren keiner eine saure Eigenschaft besitzt. Der feste Körper ist löslich in heissem Alkohol, und lässt man die Lösung erkalten, so krystallisirt er in schönen Nadeln.

Korksäure ist ein anderes Product der Oxydation dieses Oeles; sie bleibt in der Retorte mit Oxalsäure vermengt zurück und kann gereinigt werden durch wiederholtes Krystallisiren und Kochen mit Salpetersäure.

So erhalten und bei 100° getrocknet, gaben 0,2710 Substanz 0,5490 Kohlensäure und 0,1990 Wasser, oder in 100 Th.:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	55,97	8	55,64
Wasserstoff	8,15	14	8,03
Sauerstoff	35,78	4	36,33
	100,00		100,00,

und diess giebt die Formel $C_8 H_{12} O_3 + aq$.

Die anderen von Laurent gefundenen Säuren scheinen sich nicht gebildet zu haben, doch ist diess nicht mit entschiedener Bestimmtheit ausgesprochen, weil die Untersuchung nicht fortgesetzt wurde. Eine Spur von Lipinsäure kann man jedoch erhalten, wenn man die aus der Korksäure gepressten flüssigen Theile abdampft.

*) *Ann. de Chim. et de Phys. T. XVI. p. 172.*