II.

Ueber die Hordeinsäure, ein neues Glied
der Reihe der Fettsäuren von der Formel
 $(C_2H_2)_nO_4$.

Von

Friedrich Beckmann.

(Aus dessen an der Kaiserl. Universität zu Dorpat zur Erlangung
des Magistergrades der Pharmacie vertheidigter Abhandlung:
„Ueber die Fettsäuren von der generellen Formel $(C_2H_2)_nO_4$
u. s. w. Dorpat 1855.“)

Bei Gelegenheit der künstlichen Darstellung der Ameisensäure nach dem von Emmet zuerst angegebenen Verfahren*), nach welchem man Getreidekörner verschiedener Art mit Schwefelsäure ohne Manganhyperoxyd destillirt, beobachtete Professor C. Schmidt das Auftreten einer weissen Substanz als Nebenprodukt, die zwar auch schon von Emmet und Erdmann beobachtet, aber nicht weiter beachtet worden. Dieser Umstand, der uns eine nähere Kenntniss derselben wünschenswerth erscheinen liess, verbunden mit der Aufforderung des Hrn. Professor Schmidt, den in Rede stehenden Stoff zum Gegenstande einer speciellen chemischen Untersuchung zu wählen, war die nächste Veranlassung zur vorliegenden Abhandlung. Bei der Ausführung der Untersuchung hatte ich mich des gütigen Rathes des Herrn Professor Claus zu erfreuen.

Die Substanz, die uns als Material zu unserer Untersuchung diente, wurde in einer äusserst geringen Quantität erhalten bei der Destillation von 4 Pfd. getrockneter Gerste mit 6 Pfd. Schwefelsäure, die vorher mit 4 Pfd. Wasser verdünnt war. Achtet man auf den Hergang der Destillation, so sieht man während der ersten Hälfte ihres Verlaufes in der Vorlage auf der überdestillirten, wasserhellen,

*) Emmet aus Sillimann's Journal Bd. XXXII, pag. 145. in Erdmann's Journal f. pr. Chem. Bd. XIII, pag. 123. 1837.

sehr wenig getrübten Flüssigkeit, die eine wässrige Lösung von Ameisensäure nebst ein wenig Furfurol ist, schneeweisse, glänzende, sich fettig anfühlende Flitterchen schwimmen, die sich zum Theil auch im kälteren Theile des Retortenhalses verdichten. In der zweiten Hälfte der Destillation scheint etwas mehr von der fettigen Substanz mit den Wasserdämpfen überzudestilliren, begleitet von einer ziemlich starken Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure. Der Rückstand in der Retorte erscheint nach Beendigung der Operation verkohlt.

Bei näherer Betrachtung der von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtration getrennten Fetttheilchen geben sich dieselben als unregelmässige Blättchen von krystallinischer Structur zu erkennen. An der Luft verändern sie sich nicht, sind in Wasser völlig unlöslich, lösen sich dagegen leicht in Alkohol schon in der Kälte, und noch leichter in Aether. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer. Auf ungeleimtes Papier gebracht und erwärmt, schmelzen sie, ziehen sich ins Papier und hinterlassen einen bleibenden Fettfleck. Bei 60° C. schmelzen sie zu einer farblosen, klaren, öligen Flüssigkeit, die bei 55° wieder erstarrt. Auf Platinblech geschmolzen verbrennen sie bei stärkerem Erhitzen mit einer hellleuchtenden Flamme, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Mit ätzenden Alkalien zusammengebracht verbinden sie sich äusserst leicht und entwickeln selbst aus kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure. Die gebildeten Verbindungen lösen sich äusserst leicht in Wasser und Alkohol und die durch Wärme concentrirte wässrige Lösung schäumt beim Schütteln wie Seifenwasser. Durch eine grössere Menge Wasser wie auch durch Zusatz von Kochsalz zur Lösung scheiden sich weisse Flocken aus. Setzt man zu der in Kali gelösten Substanz einige Tropfen Salzsäure, so scheidet sie sich aus derselben sogleich wieder aus und zeigt dann dieselben äusseren Eigenschaften, wie zuvor. Nach dem Schmelzen mit Kalium erwies sie sich durch ihr Verhalten gegen Eisensalze stickstofffrei. Weder Salpetersäure noch concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte darauf ein; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure jedoch

wurde sie rasch braunschwarz gefärbt unter Entwicklung von schwefliger Säure. Auch scheint Salpetersäure sie beim Erhitzen zu zersetzen. Nach Beendigung dieser qualitativen Untersuchungen, welche lediglich die Feststellung einiger Anhaltspunkte zum Zwecke hatten, schritten wir zur Elementaranalyse.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz zuvor sorgfältig auf einem Filtrum mit destillirtem Wasser abgespült, darauf durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, dann im Luftbade so lange im geschmolzenen Zustande erhalten, bis sich keine Feuchtigkeit an den Wänden einer darüber gestellten Glasglocke ansetzte, sich das Gewicht nicht mehr änderte und endlich unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure zum Erkalten gestellt. Die Verbrennung geschah mit geschmolzenem chromsauren Bleioxyd. Folgende Resultate wurden dabei erhalten:

0,3331 Grm. Hordeinsäure gaben 0,871 Grm. Kohlen-
säure und 0,3802 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich mit Berücksichtigung der Resultate der Analyse des Silbersalzes für die Säure folgende Formel: $C_{24}H_{24}O_4$.

In Procenten ausgedrückt:

		Berechn.	Gefund.
C_{24}	144	72	71,31
H_{24}	24	12	12,68
O_4	32	16	
	200	100	

0,1963 hordeinsaures Silberoxyd geben 0,0683 Silber; hiernach enthält das Silbersalz = $AgO, C_{24}H_{23}O_3$ in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
Silber	35,18	34,79

Das Silbersalz wurde aus dem Ammoniaksalze der Hordeinsäure durch doppelte Substitution mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln dargestellt.

Mehr Aequivalentgewichtsbestimmungen konnten aus Mangel an Material nicht gemacht werden.

Zufolge unserer Untersuchungen sind wir nun zu dem Schlusse gelangt, dass der von uns Hordeinsäure benannten

Substanz ein Platz einzuräumen wäre in der Reihe der fetten Säuren von der generellen Formel $(C_2H_2)_nO_4$ und zwar, da die Ergebnisse der Analyse des Silbersalzes uns zu einer Formel geführt haben, die mit der von Marsson*) für die Laurostearinsäure festgestellten übereinstimmt, sie als eine der Laurostearinsäure isomeren Säure zu bezeichnen, von welcher sie sich auffallend im Schmelzpunkt unterscheidet. Nach Marsson schmilzt nämlich die Laurostearinsäure bei 42° , während der Schmelzpunkt der Hordeinsäure mit dem der Margarinsäure zusammenfällt.

Schliesslich hätten wir noch ein Paar Versuche anzuführen, die die Erörterung der Frage zum Zwecke hatten, ob die Hordeinsäure als solche in der Gerste präexistire, oder ob sie erst in Folge des Destillationsprocesses aus gewissen Bestandtheilen der Gerste gebildet werde. Wir hofften zur Aufklärung dieser Fragen zu gelangen, indem wir zunächst einen Theil, etwa 3 Pfd. Gerste mit Aether extrahirten, darauf den Aether, der eine grasgrüne Farbe (herrührend von Chlorophyll) angenommen hatte, mit Thierkohle so viel als möglich zu entfärben suchten, ohne eine vollständige Entfärbung zu erzielen, denn die Flüssigkeit nahm später eine hellbraune Farbe an, die sich durch die Berührung mit Thierkohle nicht weiter veränderte. Die von der Thierkohle durch Filtration getrennte, hellbraun gefärbte, ätherische Flüssigkeit wurde aus dem Wasserbade durch Destillation in übergehenden Aether und einen nicht flüchtigen öligen Rückstand von brauner Farbe getrennt. Letzterer erwies sich als ein an der Luft eintrocknendes Fett von eigenthümlichem Geruche, ähnlich dem in einer Malzdarre herrschenden. Mit Alkalien lässt sich das Fett leicht verseifen und aus der erhaltenen Seife wurde auf Zusatz von Salzsäure ein Gemenge zweier fetter Säuren erhalten, von denen die eine fest und krystallinisch war, einen Schmelzpunkt von $56,5^\circ$ zeigte und bei 48° erstarrte, während die andere sich flüssig erwies. Diese Eigenschaften der beiden aus dem Gerstenfette erhaltenen Fettsäuren scheinen uns zur Beweisführung geeignet, dass

*) L. Ann. d. Ch. u. Ph. XLI, pag. 329—336. 1842.

sie von der Hordeinsäure verschieden sind. Ferner wurde erkannt, dass sie bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure keine Hordeinsäure gaben. Endlich ist noch beachtenswerth, dass die an Fett durch Aether erschöpfte Gerste bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure auch keine Hordeinsäure liefert. Möglicherweise würde sich aus dem unverseiften Gerstenfette Hordeinsäure erhalten lassen. Wir hoffen diese Frage bei Wiederaufnahme der Versuchsreihe mit einer grösseren Menge Materials demnächst definitiv entscheiden zu können.

III.

Untersuchungen über die Verbindungen des Stibäthyls.

Von

Wilhelm Merck.*)

Einwirkung des Ammoniaks auf Jodstibäthyl.

Die Produkte, welche durch Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf das Jodstibäthyl, wenn dasselbe der Formel $(\text{StAe}_3)\text{Jd}_2$ entspricht, möglicher Weise sich bilden können, lassen sich durch folgende Gleichungen feststellen:

*) Aus den analytischen Resultaten, welche ich gemeinschaftlich mit Schweitzer, durch die Untersuchung der Stibäthylverbindungen erhielt, haben wir für dieselben die Formeln $(\text{StAe}_3)\text{O}_2$, $(\text{StAe}_3)\text{Jd}_2$, $(\text{StAe}_3)\text{Chl}_2$ u. s. w. festgestellt; zu denselben Formeln gelangte auch Landolt für die Verbindung des Arsentriäthyls (AsAe_3) und Cahours und Riche für die des Arsentrimethyls (AsMe_3) . Die Thatsache, dass sowohl Arsenbiäthyl (AsAe_2) und Arsenbimethyl (Kakodyl), als Arsenbiäthylum (AsAe_4) mit 1 Atom Sauerstoff, Jod, Chlor, Brom sich vereinigen, macht es wahrscheinlich, dass auch das Stibäthyl sich mit den genannten Elementen in dem gleichen Verhältniss verbinde. Ferner liegt die Vermuthung nahe, dass auch Stibbiäthyl (StAe_2) , so wie Radikale darstellbar sein müssen, welche dem Stibäthylum entsprechen, in welchem die Aethylatome theilweise durch