organischen Säuren zum Mindesten ungewöhnliche Aldehydgruppe CO.H enthalten :

CO.H	CO.H	CO.H
CH_2	CH.OH	CO
CO.OH	CO.OH	CO.OH.

Ferner lassen sich noch solche Säuren denken, die zwei oder mehrere Hydroxyle an dasselbe C-Atom gebunden enthalten; Säuren von mehreren Atomen Kohlenstoff scheinen aber, wenn überhaupt eine derartige Lagerung der Gruppen in denselben anzunehmen ist, sehr unbeständig zu sein.

Berlin, 1. März 1867.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium der Gewerbeacademie zu Berlin.

VII. Ueber die Hypogäsäure; von Hermann Schröder.

Die Untersuchung von Overbeck über die Oelsäure veranlafte mich, die Hypogäsäure in demselben Sinne zu studiren, um zu sehen, ob dieselbe wirklich in die Reihe der Oelsäure gehört.

Das Erdnußöl, von welchem ich ausgegangen bin, oxydirt sich leicht an der Luft und liefert dann eine Säure von veränderten Eigenschaften. Ich verarbeitete daher ein Oel, welches aus der Fabrik von Heyl hierselbst bezogen und frisch aus dem Samen von *Arachis hypogaea* vermittelt Schwefelkohlenstoffs extrahirt war. Das auf diese Weise

gewonnene dünnflüssige Oel ist vollkommen klar, von strohgelber Farbe, angenehmem Geruch und olivenölartigem Geschmacke. Bei längerem Stehen selbst in zugekorkten Flaschen erleidet es eine Veränderung, indem es dick wird, ranzigen Geruch annimmt und unangenehm stechend schmeckt. Die klare Farbe verschwindet und es bildet sich am Boden eine dickere Schicht.

Göfsmann und Scheven in ihrer Untersuchung über die Hypogäsäure (diese Annalen XCI, 177) geben an, daß das Oel sich nur schwierig verseifen lasse und eine concentrirte Natronlauge erfordere; ich habe dieß nicht gefunden. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge erhielt ich eine ganz weiße schöne geruchlose Seife. Um hieraus die reine Säure darzustellen, schlug ich einen anderen Weg ein, als den der genannten beiden Verfasser. Ihre Trennungsmethode basirt auf der Unlöslichkeit der arachinsäuren Magnesia in Alkohol; allein die Trennung auf diese Weise ist immer von Verlusten begleitet, denn mit der arachinsäuren fällt stets auch ein Theil hypogäsäure Magnesia, so daß hierdurch die Ausbeute geringer wird. Ferner ist aber in dem Erdnußöl neben Arachin- und Hypogäsäure auch noch Oelsäure vorhanden; das ölsaure Blei ist aber ebenfalls in Aether löslich, so daß man beim Zersetzen durch Salzsäure ein Gemenge von Hypogäsäure und Oelsäure erhält, welches ein dickflüssiges Oel bildet. Beim Abkühlen bis auf 0° läßt sich allerdings die erstere abscheiden, da die Oelsäure erst bei — 5° fest wird. Indessen ist diese Methode zu unbequem, um größere Mengen dieser Säuren darzustellen, da die Oelsäure stets noch Hypogäsäure zurückbehält. Ich schlug deshalb folgenden Weg ein.

Das Gemenge der durch Salzsäure aus der Natronseife ausgeschiedenen Säuren wurde in der genau hinreichenden Menge heißen Alkohols gelöst; beim Erkalten scheiden sich

dann Krystallblättchen aus, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie ergaben sich sowohl dem Schmelzpunkt als auch der Analyse nach als reine Arachinsäure.

Der Schmelzpunkt war 73,5°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2442 Grm. Substanz gaben 0,6884 CO₂ = 0,1877 C und 0,2836 H₂O = 0,0315 H.

	Verlangt wird :	Gefunden
C	76,92	76,86
H	12,83	12,94
O	10,25	—

Nach dem Verdampfen des Filtrats in einer Wasserstoffatmosphäre blieb eine halbfeste Masse zurück, welche zwischen Filtrirpapier ausgepresst und in heißem Alkohol gelöst wurde. Diefes Verfahren wurde so oft wiederholt, bis sich beim Erkalten keine Krystalle mehr ausschieden. Beim vorsichtigen Verdunsten des Alkohols im Wasserstoffstrome resultirten kleine weißse Krystalle, welche den Schmelzpunkt 33° haben und vollständig reine Hypogäsäure sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2505 Grm. Substanz gaben 0,6917 CO₂ = 0,1887 C und 0,271 H₂O = 0,0301 H.

	Verlangt wird :	Gefunden
C	75,59	75,33
H	11,81	11,95
O	12,60	—

Einwirkung von Brom auf Hypogäsäure. Hypogäsäurebibromid, C₁₆H₃₀Br₂O₂. -- Brom wirkt in der Kälte auf die Hypogäsäure wie auf die Oelsäure, indem sich einfach 2 Atome desselben hinzuaddiren. Bei dieser Reaction findet eine starke Wärmeentwicklung statt; es ist daher nöthig, das Brom langsam zutropfen zu lassen und mit Eis abzukühlen, um die Bildung von Substitutionsproducten zu verhindern. Man rührt

während dessen mit einem Glasstabe die Masse lebhaft um, bis die Farbe des Broms auch nach einigem Warten nicht mehr verschwindet.

Die Anfangs feste Masse wird zuerst dünnflüssig und verwandelt sich gegen das Ende der Operation in einen dicken Syrup, so dass man die Schale umkehren kann, ohne dass etwas heraustropft. Fügt man mit einem Male eine zu grosse Quantität Brom hinzu, so tritt ein sehr lebhaftes Aufbrausen und eine sehr bedeutende Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen auf, indem dann jedenfalls nicht mehr Additions-, sondern Substitutionsproducte entstehen.

In der so erhaltenen rohen Säure ist noch etwas Brom im Ueberschuss vorhanden; man lässt sie daher an einem luftigen kalten Orte stehen und verseift dann *in der Kälte mit der genau hinreichenden Menge Kalilauge*, löst den entstandenen Seifenleim in Alkohol, verdünnt stark mit Wasser und filtrirt die Lösung. Nimmt man zu concentrirte, oder zu viel Kalilauge, oder erwärmt man die Seife, so wird das Bromid zersetzt. Die Lösung des Kalisalzes zersetzt man durch Salzsäure. Die am Boden des Gefäßes sich abscheidende gelbe butterartige Masse wird darauf so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt, und bei gelinder Wärme zuletzt im Vacuum getrocknet.

Die auf diese Weise dargestellte Säure ist eine nicht krystallisirbare feste, gelblich oder bräunlich gefärbte Masse, die in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich ist. Ihr Schmelzpunkt ist 29°.

Ihre Salze krystallisiren nicht und lassen sich auch nur sehr schwierig rein darstellen.

I. *Brombestimmungen* (nach der von Carius angegebenen Methode):

- 1) 0,3076 Grm. Substanz gaben $0,2795 \text{ AgBr} = 0,1188 \text{ Br}$.
- 2) 0,2304 Grm. Substanz gaben $0,2117 \text{ AgBr} = 0,08965 \text{ Br}$.

II. *Kohlenwasserstoffbestimmung* (mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer):

3) 0,4789 Grm. Substanz gaben 0,8037 $\text{CO}_2 = 0,2193 \text{ C}$ und
 0,3232 $\text{H}_2\text{O} = 0,0359 \text{ H}$.

Für die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_2$ wird folgender Procentgehalt verlangt :

Berechnet		Gefunden		
		I.		II.
		1)	2)	3)
C	46,37	—	—	45,8
H	7,24	—	—	7,49
Br	38,65	38,61	38,91	—
O	7,73	—	—	—

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Bromid der Hypogäsäure bei 100°. Monobromhypogäsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{BrO}_2$.
 — Das Bibromid giebt bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge schon in der Kälte Bromkalium ab und liefert dabei die gebromte Hypogäsäure. Behandelt man das Bibromid in der Wärme mit 2 Aeq. Kali in alkoholischer Lösung, so erhält man die Monobromhypogäsäure als eine dunkelbraune zähe Masse, die aber noch zu viel Brom enthält. Um die Reaction vollständig zu Ende zu führen läßt man diese so erhaltene Säure noch mit einem größeren Ueberschuß einer sehr concentrirten Kalilösung mehrere Tage lang unter öfterem Umrühren stehen und erhitzt dann zum Kochen. Nach dem Filtriren und Zersetzen durch Salzsäure wurde ein dickflüssiges Oel erhalten, welches nach längerem Stehen zu einer festen dunkelbraunen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt zwischen 19 und 23° liegt. Allein auch dieses Product ist nicht rein, indem die Reaction schon weiter gegangen und auch das zweite Bromatom angegriffen war.

Ihre Entstehung aus dem Bibromid läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen :

Die auf die beschriebene Weise erhaltene unreine Säure

ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, und besitzt einen angenehmen fruchtähnlichen Geruch.

Brombestimmung : 0,3130 Grm. Substanz gaben : 0,1715 AgBr =
0,07297 Br = 23,31 pC. Br.

Die berechnete Menge ist 24,02 pC. Br.

Einwirkung von Brom auf Monobromhypogäsaure. Bromid der Monobromhypogäsaure $C_{16}H_{29}Br_3O_2$. — Läßt man zu kalt gehaltener Monobromhypogäsaure langsam Brom hinzutropfen, so nimmt dieselbe wieder 2 Atome Brom auf, ohne dafs eine Gasentwicklung dabei auftritt. Die rohe Säure läßt man, um das überschüssig zugesetzte Brom wegzuschaffen, erst einige Zeit an der Luft stehen, löst in Aether, verdunstet denselben bei sehr gelinder Wärme und befreit sie von den letzten Spuren im luftleeren Raume. Man erhält so eine feste gelblichweifse, nicht krystallisirende Masse, die in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser unlöslich ist und darin zu Boden sinkt. Ihr Schmelzpunkt ist 39° .

19,5 Grm. Monobromsäure nahmen 9,5 Grm. Br auf. Berechnete Menge 9,29 Grm.

13 Grm. Monobromsäure nahmen 6,7 Grm. Br auf. Berechnete Menge 6,31 Grm.

Brombestimmungen (die Analyse gab keine absolut genaue Zahlen, da die Monobromsäure, welche dazu verbraucht war, nicht ganz rein war) :

0,3835 Grm. Substanz gaben 0,4328 AgBr, äquivalent mit

0,1841 Grm. Br = 47,99 pC. Br. Die berechnete Menge ist 48,68 pC. Br.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Bibromid der Hypogäsaure bei 170° . Palmitolsäure $C_{16}H_{33}O_2$. Ueberschüssige alkoholische Kalilauge bewirkt bei einer Temperatur von 170 bis 180° die Abspaltung von 2 BrH aus dem Bibromid nach folgender Gleichung :

Zur Darstellung verfährt man am Besten folgendermaßen :

Das rohe, durch Hinzufügen von Br zu Hypogäsäure erhaltene Bibromid wird mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, das ausgeschiedene Bromkalium abfiltrirt und das Filtrat mit alkoholischer Kalilauge in einer starken Glasröhre 3 bis 4 Tage lang auf 170 bis 180° erhitzt. Die Zersetzung ist beendet, wenn der Inhalt der Röhre beim Erkalten weiß und fest wird. Das auf diese Weise erhaltene Product löst man in möglichst wenig Alkohol auf, filtrirt und verdünnt die filtrirte Lösung mit möglichst viel Wasser. Nach dem Zersetzen durch Salzsäure erwärmt man, bis die geschmolzene Säure sich zu einer Schicht angesammelt hat, und läßt erkalten.

Die erstarrte Masse wird zuerst abgepresst, darauf in kaltem Alkohol gelöst und derselbe in der Kälte verdunstet. Man erhält so schwach gelblich gefärbte nadelförmige Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die reine Säure krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln von weißer Farbe, die bei 42° schmelzen und beim Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarren. In Wasser ist sie vollständig unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Bei langsamem Verdunsten liefert die ätherische Lösung Krystalle, bei schnellem eine schmierige Masse, die erst nach mehreren Tagen fest wird, ohne Spuren von Krystallisation zu zeigen.

Diese Säure ist ein niederes Homologes der Stearolsäure. Die Leinölsäure, für welche man bisher die Formel $C_{16}H_{28}O_2$ annahm, und die danach der von mir entdeckten Säure isomer wäre, hat indessen nach O. Süßenguth's Untersuchungen (Chem. Centralblatt 1865, Mai) eine andere Zusammensetzung; nach den Analysen desselben enthält sie zwei Atome Wasserstoff weniger, wonach ihr die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ zukommt. — Die Analysen dieser Säure ergaben folgende Zahlen :

I. 0,18675 Grm. Substanz gaben 0,522 CO_2 = 0,14325 C und 0,1908 H_2O = 0,0212 H.

II. 0,2630 Grm. Substanz gaben 0,7326 CO_2 = 0,1998 C und 0,2690 H_2O = 0,0297 H.

Die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ verlangt folgende Zahlenwerthe :

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C_{16}	76,19	76,23 pC.	75,97 pC.
H_{28}	11,11	11,36	11,29
O_2	12,70	—	—

Gegen Brom verhält sich die Säure in folgender Weise : Fügt man allmählig zwei Molecule Brom hinzu, so werden diese aufgenommen und es bildet sich das Bibromid der Palmitolsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_2$. Eine Säure von höherem Bromgehalt, das Tetrabromid der Palmitolsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{O}_2$, bildet sich, wenn man die Säure in Brom einträgt und die Einwirkung durch das Sonnenlicht unterstützt. Hierbei findet aber eine bedeutende Bromwasserstoffentwicklung statt und man erhält nach dem Auflösen in Alkohol und allmählichem Verdunsten desselben hellgelbe Krystallblättchen des Tetrabromids, gleichzeitig scheidet sich aber auch noch ein dunkelbrauner nicht krystallisirender Körper aus. Jedenfalls erleidet hierbei ein Theil tiefergehende Zersetzungen.

Die Säure ist eine einbasische; es wurden folgende Salze derselben dargestellt :

Palmitolsaures Kalium. Erhitzt man Palmitolsäure mit Kalilauge, so löst sie sich auf und gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen absolut unlöslich ist. Nach dem Trocknen im Wasserbade und darauf im luftleeren Raume bildete es eine feste harte Masse, welche aber keine genau stimmende Zahlen bei der Analyse ergab.

Palmitolsaures Natrium wurde auf dieselbe Weise wie das Kalisalz dargestellt und verhält sich demselben ganz analog.

Palmitolsaures Ammonium bildet sich beim Zusammenrühren von Ammoniak mit Palmitolsäure; es ist löslich in Wasser und setzt beim langsamen Verdampfen kleine undeutliche Krystalle ab, die aber beim Stehen an der Luft schon Ammoniak verlieren.

Palmitolsaures Silber, $C_{16}H_{27}AgO_2$. Zur Darstellung dieses Salzes versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer überschüssigen Lösung von salpetersaurem Silber und fügt langsam und tropfenweise Ammoniak hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Absetzen filtrirt man, wäscht gut aus und trocknet im luftleeren Raume unter Lichtabschluss. Man erhält auf diese Weise ein weißes amorphes Pulver, das in kaltem Alkohol und Aether nicht löslich ist und am Lichte sich sehr leicht schwärzt. Kochender Alkohol scheint diesem Salze einen Theil der Säure zu entziehen.

Der Silbergehalt wurde durch Glühen bestimmt

0,3056 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,0918 Ag, welches 30,04 pC. Ag entspricht.

Die berechnete Menge ist 30,08 pC. Ag.

Palmitolsaures Baryum. Fällt beim Zutropfen einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt in verdünntem Alkohol zu einer alkoholischen Lösung der Säure als ein weißer Niederschlag, der abfiltrirt und mit warmem Wasser ausgewaschen wird. Derselbe ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether unlöslich, löslich dagegen in kochendem absolutem Alkohol. Beim Erkalten scheidet er sich als eine schneeweiße silberglänzende körnig krystallinische Masse aus. — Ist bei der Darstellung die Lösung des essigsauren Baryts zu sehr mit Wasser verdünnt, so entsteht bei dem Hinzufügen der ersten Portion ein Niederschlag, der sich nach längerem Umrühren wieder löst. Bei fernerm Zusatz bildet sich ein flockiger Niederschlag, der sich beim Umrühren fest an den Glasstab ansetzt und eine zähe gummiartige Masse

bildet. Dasselbe tritt ein, wenn man das palmitolsaure Ammonium durch Chlorbaryum zu zersetzen versucht.

Barytbestimmung : 0,1771 Grm. Barytsalz bei 115° getrocknet gaben :

0,0378 SBaO_4 , äquivalent mit 0,0641 Grm. Ba = 21,24 pC.

Die berechnete Menge ist 21,44 pC. Ba.

Palmitolsaures Kupfer erhält man beim Fällen von palmitolsaurem Ammonium durch Kupferchlorid als blaugrünen amorphen Niederschlag.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Bromid der Monobromhypogäure. Monobrompalmitolsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BrO}_2$. — Durch alkoholische Kalilauge werden aus dem Bromid der Monobromhypogäure in der Siedhitze zwei Atome Bromwasserstoff hinweggenommen und man erhält nach der Zersetzung durch Salzsäure eine dunkelbraune feste Masse, die sich in Alkohol und Aether leicht löst, schwerer als Wasser ist und bei 31° schmilzt.

Die Zersetzung hierbei geht nach folgender Gleichung vor sich :

Die Analysen indessen gaben keine entscheidende Resultate, da die Säure, von welcher ausgegangen war, nicht vollständig rein war. (Verlangt wird 24,16 pC. Br, gefunden : 22,78 pC. Br.)

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Palmitolsäure. — Rauchende Salpetersäure wirkt auf Palmitolsäure wie auf Stearolsäure ein. Läßt man dieselbe zu Palmitolsäure fließen, so findet eine ungemein heftige Reaction statt, es entwickelt sich eine große Menge rother Dämpfe von Untersalpetersäure, die Masse erwärmt sich bedeutend und es bilden sich drei Producte, deren relative Menge, je nach der Erwärmung bei der Reaction, eine verschiedene ist.

Bei der Oxydation verfährt man folgendermaßen. Man läßt zu Palmitolsäure tropfenweise rauchende Salpetersäure hinzufließen; die ersten Tropfen, welche hinzukommen, bewirken das Schmelzen der Säure, und man befördert dies noch, indem man die Schale etwas auf einem Wasserbade erwärmt. Die nächstfolgenden Portionen rufen eine ungemein stürmische Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen hervor; die Masse färbt sich grünlich und erstarrt, wenn man die Schale etwas abkühlen läßt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so erwärmt man abermals und kann dann mit dem Zufügen von Salpetersäure etwas rascher vorgehen. Die Reaction ist beendet, wenn selbst nach einem größeren Zusatz sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Dieses so erhaltene Product besteht aus einem in Wasser schwer löslichen und einem gänzlich unlöslichen Theil. Der letztere löst sich in Alkohol und besteht aus einer leicht löslichen Säure und einem schwerer löslichen Oel.

Der Vorgang bei der Einwirkung ist folgender: Es addirt sich Sauerstoff zu der Palmitolsäure; der hierbei neu entstehende Körper oxydirt sich aber noch höher und zerfällt dabei in zwei Theile. Diese drei hierbei sich bildenden Producte sind folgende:

- 1) die Korksäure $C_8H_{14}O_4$,
- 2) der Korksäurealdehyd $C_8H_{14}O_3$ und
- 3) die Palmitoxylsäure $C_{16}H_{28}O_4$.

Wir können den Vorgang durch folgende Gleichung veranschaulichen:

Die erhaltene Masse kocht man zuerst mit Wasser aus, läßt erkalten, sammelt den sich abscheidenden gelblich gefärbten Körper auf einem Filter und wäscht so lange mit kaltem Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirt und auf einem Platinblech verdampft keinen Rückstand läßt.

Dann dampft man die wässerige Lösung und die Waschwasser ein und erhält beim Erkalten kleine weisse Krystalle, welche nichts anderes als Korksäure sind.

a) *Korksäure*, $C_8H_{14}O_4$:

Die auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Krystalle werden zuerst mit etwas kaltem Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst. Bei ganz langsamem Verdunsten der Lösung erhält man ziemlich dicke nadelförmige Krystalle, die in kaltem Wasser sehr schwer, leicht löslich dagegen in kochendem Wasser und Alkohol sind. Abweichend von der Arppe'schen Angabe, nach welcher der Schmelzpunkt bei 140° liegen soll, habe ich denselben stets, so oft ich auch den Versuch anstellte, nur bei 129° gefunden. Leider habe ich den Versuch von Arppe, die Säure in einer Retorte zu sublimiren, nicht anstellen können, da die Ausbeute nur gering ist.

Die Analysen stimmten mit der Zusammensetzung der Korksäure überein; sie ergaben folgende Resultate :

- 1) 0,2275 Grm. Substanz gaben $0,4582\ CO_2 = 0,1248\ C$ und $0,168\ H_2O = 0,0198\ H$.
- 2) 0,1695 Grm. Substanz gaben $0,3397\ CO_2 = 0,0927\ C$ und $0,1082\ H_2O = 0,0120\ H$.
- 3) 0,2485 Grm. Substanz gaben $0,5815\ CO_2 = 0,1368\ C$ und $0,1813\ H_2O = 0,02014\ H$.

Die Formel $C_8H_{14}O_4$ verlangt aber :

Berechnet		Gefunden		
		1)	2)	3)
C	55,17	54,94	54,85	55,05
H	8,06	8,17	8,27	8,20
O	36,77	—	—	—

Korksäures Silber, $C_8H_{12}Ag_2O_4$, entsteht beim Vermischen einer Lösung von Korksäure in verdünntem Ammoniak mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber als ein weisser Niederschlag, der bei Lichtabschluß getrocknet ein weisses glänzendes Pulver ist. Unter dem Mikroskop er-

scheint er als unregelmäßig begrenzte Blättchen. Dem directen Lichte ausgesetzt schwärzt er sich sehr bald, bei Lichtabschluss langsamer. In Wasser sowie in Alkohol ist das Salz unlöslich.

Die Silberbestimmung der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat :

0,3471 Grm. Substanz gaben 0,1930 Grm. Ag = 55,60 pC. Ag.

Die Formel $C_8H_{12}Ag_2O_4$ erfordert aber der Rechnung nach 55,67 pC. Ag.

b) *Korksäurealdehyd*, $C_8H_{14}O_3$:

Die auf dem Filter zurückgebliebene Masse löst man in heißem Alkohol und läßt erkalten. Die Lösung scheidet sich dann in zwei Theile, und zwar eine heller gelbe Lösung und eine darunter befindliche dunkler gelb gefärbte ölige Schicht. Man trennt die beiden Flüssigkeiten und erwärmt den unteren Theil sehr gelinde so lange, bis sämtlicher Alkohol verdampft ist. Es bleibt alsdann eine etwas dunkel gelb gefärbte zähe ölige Masse zurück, welche noch mit etwas fester Säure verunreinigter Aldehyd ist. Um hieraus den letzteren abzuscheiden, erhitzt man die Masse mit etwas Wasser in einer Retorte, durch deren Tubulus mittelst eines bis auf den Boden derselben reichenden Glasrohres Wasserdämpfe geleitet werden. Mit den Dämpfen geht zugleich der Aldehyd über und sammelt sich in der Vorlage als eine auf dem Wasser schwimmende helle Oelschicht. Man hebt die letztere ab, löst in möglichst wenig absolutem Alkohol auf und läßt diesen im luftleeren Raume verdampfen. Auf diese Weise erhält man ein hellgelbes dünnflüssiges Oel von einem schwachen, nicht unangenehmen Geruche, welches auch in Aether löslich ist. Auf dem Platinblech erhitzt bräunt es sich zuerst und hinterläßt eine schwer verbrennliche Kohle. Es siedet bei 202°, allein nicht ohne Zersetzung, denn es beginnt bereits bei dieser Temperatur sich dunkelbraun zu färben.

Den Analysen nach kommt diesem Körper die Formel $C_8H_{14}O_3$ zu, wonach derselbe also der Aldehyd der Korksäure ist. Sie ergaben folgende Resultate :

I. 0,2918 Grm. Substanz gaben $0,6492 CO_2 = 0,1772 C$ und $0,2344 H_2O = 0,02611 H$.

II. 0,1363 Grm. Substanz gaben $0,3026 CO_2 = 0,0825 C$ und $0,1109 H_2O = 0,0123 H$.

Die Formel verlangt :

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C_8	60,76	60,66	60,53
H_{14}	8,86	8,94	9,02
O_3	30,38	—	—

Bei der Behandlung mit oxydirenden Substanzen wird Sauerstoff addirt und es bildet sich Korksäure. Läßt man z. B. Brom unter Wasser auf das Oel einwirken, so verschwindet nach einigen Tagen die Farbe des Broms; verseift man dann mit Kalilauge und zersetzt die Lösung durch Salzsäure, so scheidet sich eine Masse aus, die in heißem Wasser löslich ist. Nach dem Erkalten erhält man kleine Krystallnadeln, die ihrem äußeren Ansehen und dem Schmelzpunkt nach der Korksäure vollständig gleichen. Die geringe Menge indessen, die ich davon erhielt, hinderten mich eine Analyse zu machen.

c) *Palmitoxylsäure*, $C_{16}H_{28}O_4$:

Die obere Schicht der alkoholischen Lösung liefert in der Kälte verdunstet eine feste Säure in kleinen gelblich gefärbten Krystallflimmerchen, welche zwischen Fließpapier ausgeprefst, um die noch anhaftende Spur von Oel wegzuschaffen, und in wenig heißem absolutem Alkohol gelöst werden. Beim Verdunsten erhält man dann die vollständig reine Säure in hellen schimmernden Blättchen von gelblicher Farbe.

Die Säure ist ziemlich schwierig zu erhalten. Kühlt man nämlich, während man Salpetersäure auf Palmitolsäure

einwirken läßt, ab, so ist die Ausbeute sehr gering, vielleicht 1 bis 2 pC. des verbrauchten Rohmaterials. Am Reichlichsten (vielleicht 7 bis 8 pC.) erhält man sie, wenn man bei der Oxydation etwas erwärmt. Sie ist, wie sich schon aus der Bereitungsweise ergibt, unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in absolutem Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt ist 67° .

Die Analysen ergaben die Zahlen :

- I. 0,14115 Grm. Substanz gaben $0,3496 \text{ CO}_2 = 0,0953 \text{ C}$ und $0,1259 \text{ H}_2\text{O} = 0,01399 \text{ H}$.
 II. 0,2413 Grm. Substanz gaben $0,5976 \text{ CO}_2 = 0,1629 \text{ C}$ und $0,2183 \text{ H}_2\text{O} = 0,02425 \text{ H}$.

Die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_4$ verlangt der Rechnung nach folgende Werthe :

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C_{16}	67,60	67,58	67,51
H_{28}	9,87	9,99	10,04
O_4	22,53	—	—

Palmitoxylsaurer Silber, $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{AgO}_4$, entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber und allmähigem Zusatz von sehr verdünntem Ammoniak als ein weißer körniger Niederschlag, der in Alkohol fast unlöslich ist; erst bei längerem Digeriren wird etwas davon aufgelöst; in Aether ist es ganz unlöslich. Es kann bis auf 150° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Am Lichte färbt es sich allmähig dunkelviolett, fast schwarz, und wird beim Reiben sehr electrisch.

Die Silberbestimmung gab folgendes Resultat :

0,4621 Grm. Substanz bei 150° getrocknet gaben 0,1275 Grm.
 $\text{Ag} = 27,59 \text{ pC. Ag}$.

Die theoretische Menge ist 27,64 pC. Ag.

Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser bei 100° auf das Bibromid der Hypogäsaure. Oxyhypogäsaure, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$. — Das Bibromid der Hypogäsaure wurde

mit einem Ueberschuß von frisch gefälltem Silberoxyd und etwas Wasser in einer Porcellanschale zusammengerieben und mehrere Stunden sich selbst überlassen. Darauf wurde die breiige Masse mit noch mehr Wasser übergossen und mehrere Tage lang gekocht, bis keine Ausscheidung von Bromsilber mehr erfolgte. Zur Zersetzung des oxyhypogäsauren Silbers wurde die Masse längere Zeit mit Salzsäure erhitzt. Es scheidet sich dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein ölarziger Körper ab, der nach dem Erkalten und mehrmaligem Waschen mit Wasser fest wird. Er wurde in Alkohol gelöst, bei gelinder Wärme verdunstet und dann im luftleeren Raume vollständig von Alkohol befreit. Auf diese Weise erhält man eine weiße Masse, die bei 34° schmilzt.

Diese Oxysäure ist indessen nicht rein zu erhalten, sondern ist stets noch mit einer Spur einer anderen, der Dioxypalmitinsäure, welche sich ebenfalls bei diesem Vorgange theilweise bildet, verunreinigt. Ein analoger Fall ist bei der Oxyölsäure, die, wie Overbeck gezeigt hat, Dioxystearinsäure enthält.

Die Bildung der Oxyhypogäsäure findet nach folgender Gleichung statt :

Dioxypalmitinsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Die Oxyhypogäsäure nimmt wie die Oxyölsäure beim Kochen mit Alkalien Wasser auf und giebt Dioxypalmitinsäure nach folgender Gleichung :

Daraus erklärt sich auch das Auftreten derselben beim Kochen von Hypogäsäurebibromid mit Silberoxyd, indem letzteres wie das Alkali auf die Oxyhypogäsäure einwirkt. Zur Darstellung kocht man die Oxyhypogäsäure 24 Stunden lang mit Kalilauge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler,

zersetzt durch Salzsäure und wascht die sich ausscheidende Masse mit Wasser aus, die in heifsem Alkohol gelöst wird. Beim langsamen Verdunsten desselben erhält man dann die Säure in kleinen blendend weifsen Krystallblättchen.

Die Säure, deren Schmelzpunkt bei 115° liegt, ist in Alkohol und Aether löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat :

0,1113 Grm. Substanz gaben $0,2718 \text{ CO}_2 = 0,0741 \text{ C}$ und
 $0,1124 \text{ H}_2\text{O} = 0,0125 \text{ H}$.

Die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	66,67	66,57
H	11,11	11,32
O	22,22	—

Dioxyppalmitinsaures Baryum entsteht, wenn man die Säure in Ammoniak löst, etwas mit Alkohol verdünnt und mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Baryt fällt. Es bildet sich ein weifser Niederschlag, der in heifsem Alkohol schwer, in kaltem fast unlöslich ist. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das Salz in kleinen schneeweifsen Körnern zurück, welche kein Krystallwasser enthalten.

0,2612 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,1191 Grm. SBaO_4 , welches 26,80 pC. Ba entspricht. Die Formel verlangt 26,81 pC. Ba.

Ueber eine neue Darstellungsweise der Gäidinsäure.
 Analog der Elaïdinsäure aus der Oelsäure und der Ricinoleïdinsäure aus der Ricinusölsäure läfst sich auch aus der Hypogäsäure durch Behandlung der reinen Säure mit salpetriger Säure ein Isomeres, die Gäidinsäure, darstellen (Caldwell und Göfsmann, diese Annalen XCIX, 307); indessen ist die Ausbeute bei dieser Methode nur ausnehmend gering. Nach dem folgenden Verfahren ist die Ausbeute eine bedeutend bessere. Man erwärmt vorsichtig Hypogä-

säure mit gewöhnlicher Salpetersäure so lange, bis eine Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen eintritt; sobald diese Reaction beginnt, kühlt man die Masse sofort mit kaltem Wasser ab. Nach dem Erstarren schmilzt man mehrere Male durch heisses Wasser um, um jedwede Spur von Salpetersäure zu entfernen, löst in Alkohol und läßt an einem kalten Orte krystalliren. Die Krystalle werden zwischen Fließpapier ausgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Gleichzeitig bildet sich hierbei ein stickstoffreies Oel, welches wahrscheinlich dieselben Oxydationsproducte sind, wie man sie bei der Behandlung der Hypogäsäure mit salpetriger Säure erhält. Unter Wasser mit Brom behandelt nimmt es dasselbe auf, allein es gelang nicht, das Oel in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen.

Die Gädinsäure schmilzt bei 39° und ist in Alkohol sowie in Aether leichtlöslich. Gegen Brom verhält sie sich wie die Hypogäsäure; sie nimmt zwei Atome Brom auf, liefert aber damit ein krystallisirendes Bibromid, welches mit alkoholischer Kalilauge erhitzt ebenfalls Palmitolsäure giebt; doch muß man hierbei eine bedeutend höhere Temperatur anwenden.

Dafs sich durch Erwärmen mit Salpetersäure wirklich Gädinsäure bildet, geht aus der Analyse der reinen Säure sowohl, wie des Natronsalzes hervor:

0,33015 Grm. Substanz gaben $0,9143 \text{ CO}_2 = 0,2494 \text{ C}$ und $0,3499 \text{ H}_2\text{O} = 0,0389 \text{ H}$.

Die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ verlangt folgende Zahlenwerthe:

Berechnet	Gefunden
C 75,59	75,53
H 11,82	11,79
O 12,59	—

Gädinsaures Natrium, $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NaO}_2$. Die Gädinsäure verhält sich gegen Natronlauge wie die Fettsäuren, sie löst sich darin und bildet beim Erkalten einen Seifenleim, der beim Trocknen eine gummiartige Masse bildet. Löst man

aber dieselbe in sehr verdünntem Alkohol auf und läßt die Lösung am Besten bei einer Temperatur von 6 bis 7° C. stehen; so bilden sich bei der langsamen Verdunstung des Alkohols nach längerer Zeit Krystalle von diesem Salz und zwar in Gestalt von schneeweißen Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten und die in Alkohol und Wasser leicht, in Aether dagegen absolut unlöslich sind.

0,2972 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0576 kohlen-saures Natrium; dieses entspricht 8,40 pC. Na, während der Theorie nach 8,37 pC. erforderlich sind.

VIII. Ueber einige Derivate der Erucasäure; von *Otto Haufsknecht*.

Die Erucasäure wurde zuerst von St. Darby *) im Jahre 1849 aus dem fetten Oel des Senfsamens dargestellt und erhielt von ihm die Formel $C_{44}H_{42}O_4$ ($C = 6$, $O = 8$). Einige Jahre später erhielt Websky **) aus dem Rüböl eine Säure von ganz ähnlichen Eigenschaften, welcher aber nach einer Reihe von Analysen die Formel $C_{45}H_{43}O_4$ zukam, und die er deshalb als Brassinsäure bezeichnete. Indessen zeigte doch Städeler ***) schon nach kurzer Zeit, dafs beide Säuren vollständig identisch sind, und diefs ist in neuerer Zeit noch von Otto †) bestätigt worden, der auch nach dem von Jaffé und Burg angegebenen Verfahren das Bromid ††) derselben darstellte. Gehörte die Erucasäure demnach durch

*) Darby, diese Annalen LXIX, 1.

**) Websky, Journal für practische Chemie LVIII, 449

***) Städeler, diese Annalen LXXXVII, 133.

†) Otto, diese Annalen CXXVII, 182.

††) Otto, diese Annalen CXXXV, 226.