II. Fasrige wasserhaltige Kalk-Stilbite.

(Aedelforsit, Neurolith.)

Stänglich und fasrig.

H. 4, 5. G. 2, 47—2,60.

Berechnet. Gefunden.

	R	Ca	Si	H	R	Ca	Si	H	
28fach gewäss.	(6a+b)	1	3,43	12,17	4,0	1	3,37	12,50	3,93
¼ Stilbit.	+28H								
16fach gewäss.	(a+6b)	1	5,57	25,43	2,34	1	5,38	25,23	2,34
6fach Stilbit.	+16H								
									Aedelforsit, Aedelfors. Retzius. Neurolith, Unter-Ca- nada, Thomson.

b) Wasserhaltige Baryt-Petalite oder Brewsterite.

(R < Ba, Sr)

 $\infty P 121^{\circ}(T)$; $\infty P^{3/4}(f)$; $\infty P^{7/5}(g)$; $nP(d)$ $(\infty P \infty(M)$; $\infty P \infty(s')$.

Spaltbar M vollkommen.

H. 5—5,5. G. 2,1—22.

Berechnet. Gefunden.

	R	Ba	Si	H	R	Ba	Si	H	
47fach gewäss.	(9a+b)	1	3,30	11,80	4,7	1	3,46	11,8	4,7
¼ Brewsterit.	+47H								
40fach gewäss.	(6a+b)	1	3,43	12,57	5,7	1	3,44	12,3	5,8
¼ Brewsterit.	+40H								
									Brewsterit von Stron- tian, Thomson. do. do. Connel.

XLIII.

Ueber die fetten Säuren von *Cocculus indicus*.

Von

W. Crowder.

Assistent des Dr. Anderson zu Edinburgh.

(Philos. Magazine 1852, Juliheft, 21.)

In einer vor mehreren Jahren in den Annalen der Chemie und Pharmacie XLII, 254 erschienenen Abhandlung über die Bestandtheile des *Cocculus indicus* lehrte Dr. Francis eine fette Säure kennen, die vorher noch nicht untersucht war und von ihm Stearophansäure genannt wurde; nach den Analysen der Säure, des Aethers und Silbersalzes erhielt dieselbe als Ausdruck

ihrer Constitution die Formel $C_{35}H_{35}O_4$. Die neuen Entdeckungen der Chemie haben gezeigt, dass alle fetten Säuren nach der allgemeinen Formel $(C_2H_2)^n O_4$ zusammengesetzt sind, und, da die fragliche Säure unbedingt zu dieser Reihe gehört, schien ihre wahre Formel $C_{36}H_{36}O_4$ zu sein; wenn die Resultate des Dr. Francis nach dem verbesserten Atomgewicht des Kohlenstoff umgerechnet werden, stimmen sie auch damit überein, und sie wurde in der That auch von dem Entdecker selbst und andern Chemikern als das treue Ergebniss seiner Untersuchung angenommen. Da indessen die Kenntniss der fetten Säuren seit jener Zeit bedeutende Fortschritte gemacht hat, hielt ich eine neue Untersuchung des Fettes von *Cocculus indicus* für wünschenswerth; die gewonnenen Zahlen haben die Zuverlässigkeit der Angaben von Dr. Francis vollkommen bestätigt, die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ gesichert und sonach die Identität dieser Säure mit der kürzlich von Hardwicke beschriebenen Bassiasäure bewiesen.

Die Untersuchung wurde ausgeführt unter Leitung des Dr. Anderson in dessen Laboratorium.

Um hinreichendes Material für die Arbeit und gänzliche Reindarstellung zu gewinnen, wurden von 14 Pfund Beeren die Schalen zerbrochen und die Kerne, welche das Fett enthielten, mit einem spitzen Instrument ausgepickt, dann in einem erwärmten Mörser zu Teig zerstoßen und, nachdem während längerer Erhitzung auf 100° das Fett geschmolzen war, mit einer hydraulischen Presse zwischen heissen Bleiplatten ausgepresst. In kurzer Zeit wurde eine grosse Menge durchaus farblosen Oels erhalten, welches beim Erkalten zu einer talartigen Masse erstarrte. Der Pressrückstand noch einmal derselben Operation unterworfen, gab nur eine geringe Ausbeute.

100 Theile Beeren lieferten 28 Th. Kerne und 15,5 Th. Fett. Das Fett ist sehr leicht löslich in Aether, wenig in heissem Alkohol, fast unlöslich in starkem Weingeist; es beginnt bei 22° zu schmelzen und ist bei $25,5^\circ$ vollkommen flüssig; gleich andern Fetten krystallisirt es aus ätherischer Lösung in warzigen Krusten, aus der alkoholischen in baumartigen Efflorescenzen. Es wurde mit Natronlauge verseift und die gebildete Seife mit Kochsalz abgeschieden, wiederholentlich mit wenig Wasser gewaschen, gepresst, in Wasser gelöst und mit Schwefel- oder

Salzsäure zersetzt. Um die fette Säure, soweit möglich, von der Oelsäure, die in beträchtlicher Menge vorhanden war, zu trennen, wurde sie nach dem Abkühlen gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei $70,2^{\circ}$ blieb.

Die reine Säure ist sehr krystallinisch, schmilzt bei $70,5^{\circ}$ und verflüchtigt sich wie alle Glieder der Fettsäurereihe bis zu einem gewissen Grad ohne Zersetzung; sie röthet Lackmus entschieden, zersetzt die kohlen sauren Alkalien, wenn mit ihnen gekocht, unter Aufbrausen, ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, scheidet sich aber aus erster Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder aus.

Die genaue Analyse dieser Substanz erfordert einige Aufmerksamkeit; bei den ersten Analysen, in denen Kupferoxyd allein angewendet wurde, ergab sich stets ein Verlust an Kohlenstoff. Die folgenden führte ich desshalb unter Zusatz von 15 Gran chlorsaurem Kali zum Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd aus und erhielt Zahlen, welche mit den berechneten genau stimmen:

1) 4,49 Grn. Säure mit Kupferoxyd allein verbrannt ergaben 12,49 Grn. Kohlensäure und 5,35 Grn. Wasser.

2) 4,315 Grn. mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt ergaben 12,080 Grn. Kohlensäure und 5,455 Grn. Wasser.

3) 4,345 Grn. mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt ergaben 12,165 Grn. Kohlensäure und 5,088 Grn. Wasser.

	Nach dem Versuch:			Nach der Rechnung:		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	75,86	76,33	76,34	76,05	C_{36}	216
Wasserstoff	14,22	14,04	13,01	12,67	H_{36}	36
Sauerstoff	10,92	9,63	10,65	11,28	O_4	32
	100,00	100,00	100,00	100,00		284

In No. II. ist der Wasserstoff unbedingt zu hoch, was von der Nothwendigkeit, die Substanz mit ziemlich kaltem Kupferoxyd zu mengen, herrührt. Sonst stimmen die Zahlen hinreichend mit der Formel der Bassiasäure $C_{36}H_{36}O_4$ und wurden bestätigt durch die Analyse des Aethers.

Bassiasäureäther. Die Verbindung wird dargestellt, indem man durch eine weingeistige Lösung, die im Anfang, um das Auskrystallisiren zu verhüten, heiss zu halten ist, einen Strom trockner Salzsäure gehen lässt. Nach einiger Zeit schwimmt auf

der Oberfläche ein farbloses Oel, das beim Erkalten zu einer krystallinischen, leicht zerbrechlichen Scheibe erstarrt; dieser Aether muss nun durch Waschen mit Wasser von der Salzsäure, durch Umkrystallisiren aus Weingeist von anhängender Bassiasäure befreit werden.

Er ist löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem und krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in Nadeln; der Schmelzpunkt liegt bei 33,3°, im Wasserbad bei 100° findet eine geringe Verflüchtigung statt. Der Aether hat keinen Geschmack, schmilzt aber auf der Zunge und erzeugt ein Gefühl schwacher Kälte.

Bei der Verbrennung boten sich dieselben Schwierigkeiten wie bei der Säure selbst; von sechs Verbrennungen, die mit reinem Kupferoxyd ausgeführt wurden, lieferten nur zwei der Formel entsprechende Zahlen für den Kohlenstoff, die vier andern gaben zu wenig; zur Controle jener zwei Analysen wurde darum noch eine mit Bleichromat und Kalichlorat angestellt. Die Resultate sind folgende:

- 1) 4,230 Grn. im Vacuum getrocknet, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 11,945 Grn. Kohlensäure und 5,000 Grn. Wasser.
- 2) 4,835 Grn. bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 13,645 Grn. Kohlensäure und 5,850 Grn. Wasser.
- 3) 4,555 Grn., eine Viertelstunde bei 100° geschmolzen und mit chromsaurem Bleioxyd und chloresaurem Kali verbrannt, gaben 12,815 Grn. Kohlensäure und 5,372 Grn. Wasser.

	Nach dem Versuch.			Nach der Rechnung.		
Kohlenstoff	77,01	76,96	76,73	76,95	C ₄₀	240
Wasserstoff	13,13	13,44	13,11	12,82	H ₄₀	40
Sauerstoff	9,86	9,60	10,16	10,23	O ₄	32
	100,00	100,00	100,00	100,00		312

Diese Resultate stimmen überraschend gut mit der Formel $C_{36}H_{35}O_3 + C_4H_5O = C_{40}H_{40}O_4$, d. i. der Fettsäure, verbunden mit 1 Aeq. Aethyloxyd.

Bassiasaures Kali wurde dargestellt durch Kochen der Fettsäure mit kohlensaurer Kalilösung, durch Verdampfen und Aufnehmen des Rückstandes mit starkem Weingeist, wobei das überschüssige kohlensaure Kali ungelöst blieb. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz als Gallerte aus und kann durch Pressen, Wiederauflösen, Erkaltenlassen und Pressen gereinigt werden.

Es ist sehr leicht in heissem Weingeist löslich, ebenso in weingeisthaltigem Aether und krystallisirt daraus bei freiwilliger Verdunstung in Nadeln.

Bassiasaures Natron wurde mit Vertauschung des kohlen-sauren Kali gegen die entsprechende Natronverbindung auf gleiche Weise dargestellt; trocken und in Stücken hat es ein schimmerndes krystallinisches Ansehen, gepulvert aber zeigt es selbst unter dem Mikroskop kaum Spuren von Krystallisation; es ist unlöslich in Aether, löslich in Weingeist, aus dem es sich beim Erkalten fast vollständig als durchscheinende Gallerte mit eingemengten kleinen Prismen ausscheidet; die Versuche, eine regelmässige Krystallisation zu erhalten, waren vergebens.

Ferner löst sich das Salz in heissem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten als Gallerte wieder aus; wenn die Lösung mit einer grossen Menge heissen Wassers vermischt wird, so trübt sie sich, jedenfalls in Folge einer Zersetzung.

Die Bestimmungen des Alkalis ergaben folgende Resultate:

1) 6,33 Grn. des Salzes, verbrannt und mit Schwefelsäure behandelt, gaben 1,445 Grn. schwefelsaures Natron = 10,35 p. C. Natriumoxyd.

6,225 Grn., wie vorhin behandelt, gaben 1,450 Grn. schwefelsaures Natron = 10,17 p. C. Natriumoxyd, im Mittel 10,26 p. C.

2) 4,935 Grn. des Natronsalzes gaben nach erwähnter Methode 1,136 Grn. schwefelsaures Natron = 10,03 p. C. Natron.

5,35 Grn. gaben bei der Verbrennung 0,92 Grn. kohlen-saures Natron = 10,05 p. C. Natron, im Mittel 10,04.

Im Mittel von 4 Analysen:

Nach Rechnung:			
Kohlenstoff	70,58 p. C.	C ₂₆	216
Wasserstoff	11,43 „	H ₃₃	35
Sauerstoff	7,86 „	O ₃	24
Soda	10,15 p. C.	NaO	31
	100,00 „		306

No. 1 war durch Vermischen einer alkoholischen Natronlösung mit einer alkoholischen Säurelösung dargestellt; das Salz schied sich beim Erkalten ab und wurde durch Auflösen in Weingeist gereinigt.

No. 2 war genau wie das Kalisalz dargestellt.

Da der Alkaligehalt der Formel genau entspricht, erachtete

es der Verfasser nicht für nöthig, eine so schwierige Verbrennung mit chlorsaurem Kali auszuführen.

Bassiasaures Ammoniumoxyd wurde dargestellt durch Auflösen der Fettsäure in heisser verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Erkaltenlassen, wobei es in unzähligen kleinen Nadeln auskrystallisirte. Wenn eine klare Lösung des Salzes während einiger Zeit erhitzt wird, bekommt sie ein trübes Ansehen von eintretender Zersetzung, welche selbst durch frisch zugebrachtes Ammoniak nicht aufgehoben werden kann; das Salz ist auch löslich in Aether und Weingeist, aber bei Ammoniakverlust leicht zur Zersetzung geneigt.

Bassiasaurer Baryt wurde mit grosser Leichtigkeit dargestellt und gereinigt durch Vermischen einer heissen ammoniakalischen Säurelösung mit Chlorbaryum; dabei entsteht ein weisser käsiger Niederschlag, welcher auf's Filter gebracht und mit kochendem Wasser gewaschen wird, bis kein Chlorbaryum mehr vorhanden ist. Bei 100° getrocknet erscheint er als weisses Pulver ohne krystallinische Structur, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Analyse gab folgende Werthe:

1) 6,460 Grn. Barytsalz gaben bei der Verbrennung 1,810 Grn. kohlen sauren Baryt = 21,74 p. C. Baryt.

2) 5,820 Grn. gaben wie oben behandelt 1,635 Grn. kohlen sauren Baryt = 21,82 p. C. Baryt.

5,865 Grn. gaben 13,270 Grn. Kohlensäure und 5,445 Grn. Wasser.

	Gefunden.		Berechnet.		
Kohlenstoff	61,68		61,44	C ₃₆	216
Wasserstoff	10,31		9,95	H ₃₃	33
Sauerstoff	6,27		6,84	O ₃	24
Baryt	21,74	21,82	21,77	BaO	76,55
	100,00		100,00		351,55

Diese Zahlen stimmen nahezu mit der Formel C₃₆H₃₃O₃ + BaO.

Bassiasaures Silberoxyd wird nach mehreren Versuchen zu urtheilen am leichtesten frei von überschüssiger Säure dargestellt durch Vermischen sehr verdünnter weingeistiger Lösungen von bassiasaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd. Ich löste 20 Grn. Natronsalz in 5—6 Unzen starkem Weingeist und in gleicher Menge 12 oder 13 Grn. geschmolzenes salpetersaures

Silberoxyd, setzte dann unter kräftigem Umrühren allmählich in kleinen Portionen die erstere Lösung zur letzteren, vermied aber die Erhitzung beider Flüssigkeiten, weil dann immer eine grössere oder geringere Zersetzung stattfindet; ich liess darauf den weissen käsigen Niederschlag absetzen, zog die überstehende Flüssigkeit ab, brachte das Salz auf's Filter, wusch mit Alkohol zur Entfernung des Silbers und trocknete erst im Vacuum, endlich bei 100° ; alle Operationen müssen wegen Schwärzung im Dunkeln ausgeführt werden.

Nach dieser Methode wurde ein rein weisses Pulver ohne irgend krystallinische Beschaffenheit erlangt; es zeigte sich sehr electrisch, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, schwärzt sich schnell mit Weingeist, viel langsamer ohne denselben am Lichte.

Die Analyse gab folgendes:

1) 6,258 Grn. dieses Silbersalzes gaben bei der Verbrennung 1,733 Silber = 27,69 p. C.

6,825 Grn. gaben auf dieselbe Weise 1,875 Grn. Silber = 27,46 p. C., im Mittel beider Versuche 27,57 p. C.

2) 6,515 Grn. des Silbersalzes, mit wässrigen Lösungen dargestellt, gaben 1,825 Grn. Silber = 28,01 p. C.

5,66 Grn. desselben Salzes gaben 1,58 Grn. Silber = 27,91 p. C., im Mittel beider Versuche 27,96 p. C.

3) a. 4,93 Grn. wie No. 1 bereitetes Silbersalz gaben 1,35 Grn. Silber = 27,38 p. C.

b. 4,922 Grn. gleiches Salz gaben 1,346 Grn. Silber = 27,34 p. C., im Mittel 27,36 p. C.

	Gefunden.			Berechnet.		
	I.	II.	III.			
			a. b.			
Kohlenstoff		55,90	55,33 55,37	55,24	C_{36}	216
Wasserstoff		9,03	9,27 10,10	8,95	H_{35}	35
Sauerstoff		7,11	8,03 7,17	8,19	O_4	32
Silber	27,57	27,96	27,36 27,36	27,62	Ag	108
		100,00	100,00 100,00	100,00		391

a. ward mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, b mit Kupferoxyd, der Ueberschuss im Wasserstoffgehalt rührt von einer Zufälligkeit her, welche sich im Laboratorium während des Mischens ereignete. Die Zahlen stimmen ganz gut mit der Formel $C_{36}H_{35}O_3 + AgO$.

Aus den vorliegenden Daten geht mit voller Sicherheit hervor, dass die untersuchte Fettsäure Bassiasäure ist und ihre Auffindung in zwei Pflanzen, welche zu ganz verschiedenen Ordnungen des natürlichen Systems gehören, muss von grossem Interesse sein; möglich, dass man bei einer strengeren Prüfung der pflanzlichen Fette auf Fettsäuren die Bassiasäure allgemeiner, als man bisher angenommen, antreffen und die flüchtigen Angaben von dem Vorkommen der Stearinsäure in Pflanzen ohne analytische Beweise, durch Nachweisung der Bassiasäure, verbessern wird.

Ausser der ebenbeschriebenen Säure enthält das Fett eine bedeutende Menge Oelsäure oder derartiges und eine andere Säure, welche ich zwar nicht rein darzustellen versucht habe, aber für die in *Bassia latifolia* von Hardwicke nebenbei beobachtete halte. Letzterer giebt an, dass in diesem Pflanzenfett 2 Säuren vorkommen, nämlich die Bassiasäure und eine andere bei 56° schmelzende; wenn man von der leichter schmelzbaren einen Tropfen der weingeistigen Lösung auf einer Glasplatte verdampfen lasse, zeigt sie die Eigenthümlichkeit, in einer Reihe concentrischer Ringe zu erstarren, ähnlich einem unter dem Mikroskop betrachteten Knochenquerschnitt; das Gleiche werde an der unreinen, nicht aber an der reinen Bassiasäure wahrgenommen.

Wenn ich die aus *Cocculus indicus* gewonnene Säure im Wasserbad schmolz und erkalten liess, bemerkte ich dieselbe Erscheinung und schliesse daraus, dass sie mit jener Säure von 56° Schmelzpunkt und der Formel des in der Fettsäurereihe fehlenden Gliedes $C_{30}H_{50}O_4$ oder der Palmitinsäure $C_{32}H_{52}O_4$ vermengt gewesen sei.

Zum Schluss folgen die untersuchten Verbindungen:

Bassiasäure	$C_{36}H_{54}O_3 + HO$
Bassiasäureäther	$C_{36}H_{54}O_3 + C_4H_5O$
Bassiasaures Natron	$C_{36}H_{54}O_3 + NaO$
Bassiasaurer Baryt	$C_{36}H_{54}O_3 + BaO$
Bassiasaures Silberoxyd	$C_{36}H_{54}O_3 + AgO$

Anmerkung: Warum unter oben berührten Umständen der Verfasser den Namen Bassiasäure beibehält, findet W. Francis nicht gerechtfertigt. Der Name Stearophansäure, abgeleitet von der Natur der Substanz, ist gewiss der von Berzelius einge-

föhrten Benennung Cocculo-Talgsäure und der von Hardwicke wegen des Vorkommens in *Bassia latifolia* aufgestellten: Bassiasäure vorzuziehen, zumal noch die letztere Untersuchung von Heintz das Vorkommen derselben nicht bloss auf das Pflanzenreich beschränkt, sondern auch im Menschenfett nachgewiesen ist.

XLIV.

Ueber das Hammelfett.

Von

Heintz.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Die Methode, deren sich der Herr Verf. bei der Scheidung der aus dem Hammelfett erhaltenen fetten Säuren bedient hat, war im Wesentlichen dieselbe, welche von ihm bei der Untersuchung des Menschenfetts angewendet wurde (s. d. Journ. Bd. LIII, 443). Zur partiellen Fällung der fetten Säuren diente aber nicht mehr essigsames Bleioxyd, sondern theils essigsame Baryterde, theils essigsame Magnesia.

Herr Heintz hatte angegeben, eine bei 60° C. schmelzende Säure, die er für identisch mit der Stearophansäure hielt, eine bei 56 $\frac{1}{4}$ ° C. schmelzende, in Blättern krystallisirende Säure, die Antropinsäure, dann Margarinsäure und Palmitinsäure, ferner Oelsäure und eine andere flüssige Säure neben Glycerin unter den Verseifungsproducten des Menschenfetts gefunden zu haben. Bei dem Beginn der Untersuchung schien das Hammelfett ganz ähnliche Resultate zu liefern, wie das Fett des Menschen. Namentlich ist der flüssige Theil desselben ebenso zusammengesetzt, wie der flüssige Theil des Menschenfetts, das heisst, er enthält neben Olein noch ein anderes Fett, welches bei der Verseifung eine Säure liefert, welche ein viel niedrigeres Atomgewicht besitzt, als die Oelsäure, deren Barytsalz in kochendem Alkohol schwerer löslich ist, als das der Oelsäure, dagegen sich in Aether viel leichter auflöst.

Auch die festen fetten Säuren des Hammeltalgs zeigten, als