

X.

Ueber die Zusammensetzung des Ricinolamids und über die Bildung des Caprylalkohols.

Von

J. Bouis.

(Auszug vom Verfasser.)

(*Compt. rend.* XXXIII, 141.)

Das Ricinusöl ist zuerst von Bussy und Lecanu, und dann von vielen andern Chemikern untersucht worden. Dennoch lässt sein Studium vieles zu wünschen übrig.

Die Untersuchungen dieses Körpers, welche ich im Jahre 1845 im Laboratorium von Dumas begann und dann in dem von Peligot fortsetzte, haben mir Resultate geliefert, welche ich zufolge der Arbeiten von Bussy, Tilley, Williamson, Svanberg und Kolmodin, Saalmüller, Playfair nicht nöthig habe mitzutheilen. Ich habe mir vorgenommen, sie in einer vollständigen Arbeit zu besprechen, und werde dann meine eignen Beobachtungen hinzufügen.

Als B'oullay die Bildung des Margaramid's veröffentlichte, bemerkte er, dass mehrere Oele durch das Ammoniak eine analoge Veränderung erlitten; er ging aber nicht weiter darauf ein. Ich werde daher jetzt die verschiedenen Producte angeben, welche durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Ricinusöl entstanden sind.

Wird Ricinusöl mit einer alkoholischen oder auch wässrigen Lösung von Ammoniak zusammengebracht, so bildet sich ein fester Körper, das Amid der Ricinölsäure, welches ich Ricinolamid nenne. Dieses Amid ist fest, weiss, bildet warzenförmige Krystalle, schmilzt bei 66°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es brennt mit sehr russender Flamme; wird in der Kälte durch Kalilauge nicht angegriffen, in der Hitze entwickelt sich Ammoniak, wenn die Kalilösung sehr concentrirt ist, und es bildet sich ricinölsaures Kali. Säuren zersetzen in der Kälte das Amid unter Abscheidung von Ricinölsäure, und

liefern ein der angewandten Säure entsprechendes Ammoniaksalz.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel:



ausgedrückt, und ist demnach ricinölsaures Ammoniak minus der Elemente von Wasser.

Die durch Verseifung erhaltene Ricinölsäure giebt die Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_6$; die Analyse des Silber- und Barytsalzes bestätigt diese Zusammensetzung. Die Gegenwart dieser Säure im Ricinusöl ist von Svanberg und Kolmodin nachgewiesen worden.

Diese sehr einfachen und scheinbar leicht zu erhaltenden Resultate haben mich lange Zeit beschäftigt; ja ich habe mehrmals die Untersuchungen liegen lassen, da ich einen Erfolg bezweifelte. Es bilden sich nämlich secundäre Produkte, deren Bildung man nicht vermeiden kann, wenn man sie nicht kennt. Verseift man das Amid mit Kali, so wird eine Einwirkung erst dann bemerkbar, wenn das Kali unter Verlust seines Wassers anfängt zu schmelzen; es entweicht unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff eine flüchtige Flüssigkeit. Löst man alsdann die Masse in Wasser auf und zerlegt sie durch Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein Gemenge von Säuren oben ab, von denen die eine flüssig, die andere fest ist; letztere ist die von Thenard entdeckte Fettsäure.

Die erhaltene Fettsäure ist weiss, krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 127° . Die Analyse dieser Säure stimmt vollkommen mit der Formel von Dumas und Peligot:



überein.

Da die Ricinölsäure und die Fettsäure sich bei dieser Reaction stets zusammen erzeugen, so war die Frage wichtig, ob diese beiden Säuren auch die Bestandtheile des Amides ausmachen, oder ob die Fettsäure sich auf Kosten der andern Säure erzeuge.

Ich habe mich überzeugt, dass die Fettsäure ein Zersetzungsprodukt der Ricinölsäure ist; ein direkter Versuch bestätigt diess. Destillirt man nämlich Ricinölsäure oder ricinölsaures Kali mit einer sehr concentrirten Lösung von Kali, so bildet

sich, unter Entwicklung von Wasserstoff, fettsaures Kali und ein flüchtiges Oel, mit dem ich mich später beschäftigen werde.

Bisher bereitete man sich die Fettsäure durch Destillation von Oelsäure oder gewissen fetten, Elain enthaltenden Körpern. Diese Operation hat nicht nur das Unangenehme, dass ein übler Geruch verbreitet wird, sondern sie giebt auch nur äusserst geringe Mengen von Fettsäure. Ihre Bereitung aus Ricinolamid würde zu viel Zeit erfordern, da das Amid zu seiner vollständigen Bildung zwei oder drei Monate nöthig hat. Ich versuchte demnach, sie unmittelbar aus dem Oel durch sehr concentrirte Kalilösung zu erhalten, und der Versuch gelang vollkommen.

Bei diesem Verfahren vermeidet man den unangenehmen Geruch, welcher sich bei Zersetzung der fetten Körper bildet; es entwickelt sich ein angenehmer, aromatischer Geruch von einem flüchtigen Oel.

Auf diese Weise können sich die Chemiker, welche die Fettsäure weiter untersuchen möchten, dieselbe leicht verschaffen. Sie scheint, wie ich und Carlet uns überzeugt haben, interessante Resultate zu liefern. Wir haben uns vorgenommen, sie genauer zu untersuchen.

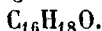
In der Industrie könnten von der Fettsäure nützliche Anwendungen gemacht werden, wenn es gelingt, sie zu einem mässigen Preise herzustellen, was ich nicht bezweifle. Ihr hoher Schmelzpunkt, ihre leichte Verbrennbarkeit erlauben es gewiss, sie mit leichter schmelzbaren Substanzen zur Fabrikation der Lichter zu verbinden.

Das Verhältniss des sich bildenden flüchtigen Oeles scheint ein constantes zu sein; mehrere wiederholte Versuche mit verschiedenen Mengen und verschiedenen Sorten Ricinusöl lieferten beständig den fünften Theil flüchtiges Oel.

Ich werde jetzt noch etwas über die Natur des flüchtigen Oels mittheilen, hoffe aber nächstens ausführlicher auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Es ist eine durchsichtige, öartige Flüssigkeit, befleckt das Papier wie die ätherischen Oele, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Ihr Geruch ist gewürzhaft und angenehm, sie verbrennt mit einer sehr schönen weissen Flamme. Ihr spec. Gew. ist bei 19° 0,823, sie siedet ohne Zersetzung bei 180° und 760^{mm} Barometerstand.

Ihre Zusammensetzung giebt die Formel:



Das spec. Gewicht des Dampfes ist der Theorie nach 4,49; der Versuch gab 4,50 = 4 Vol. Dampf.

Die Schwefelsäure löst das flüssige Oel, und giebt dann mit Kalk und Baryt in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze.

In der Hitze wird es von der Schwefelsäure in einen Kohlenwasserstoff umgewandelt, welcher dem ölbildenden Gas und den Amylen isomer ist. Dieser Kohlenwasserstoff ist leichtflüssig, leichter als Wasser, brennt mit einer sehr schönen Flamme, und kocht, ohne sich zu zersetzen, bei 125°. Er lässt sich durch die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ ausdrücken. Die berechnete Dampfdichtigkeit ist = 3,86, die gefundene = 3,90 = 4 Vol. Dampf.

Geschmolzenes Chlorzink erzeugt mehrere isomere Kohlenwasserstoffe, welche nur durch ihren Verdichtungszustand sich von einander unterscheiden. Derjenige, welcher sich am reichlichsten erzeugt, ist der flüchtigste, siedet bei 125°, und besitzt dieselben Eigenschaften wie der durch Schwefelsäure erhaltene. Die Dampfdichtigkeit ist = 3,82 = 4 Vol.

Das Chlorcalcium löst sich im flüchtigen Oel, und liefert sehr schöne, durchsichtige Krystalle, die durch Wärme oder Zusatz von Wasser in Chlorcalcium und flüchtiges Oel zersetzt werden: Die Verbindung ist weniger in der Wärme als in der Kälte löslich.

Die Einwirkung der Salpetersäure ist verschieden, je nach ihrer Concentration; durch verdünnte Säure verwandelte sich das ganze flüchtige Oel in eine flüssige flüchtige Säure, bei längerer Einwirkung der Säure bildete sich Pimelinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure, Buttersäure.

Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelte das flüchtige Oel in Aetherarten von einem sehr gewürzhaften, fruchtartigen Geruch. Die Aether werden durch Kali zersetzt, es erzeugt sich wieder das flüchtige Oel, während das der angewandten Säure entsprechende Salz gebildet wird.

Der gebrannte Kalk zersetzt das Oel bei erhöhter Temperatur in Wasserstoff und in gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Der Kali- oder Natronkalk hat auf das flüchtige Oel bis 250° keine Einwirkung; darüber hinaus findet Entwicklung von

sehr reinem Wasserstoffgas und Bildung einer flüchtigen Säure statt, welche mit dem Alkali verbunden bleibt.

Alle diese Thatsachen zeigen deutlich, dass das flüchtige Oel in die Klasse der Alkohole eingereiht werden muss.

Der neue Alkohol ist der Caprylalkohol, $C_{16}H_{34}O_2$; er stellt sich zwischen den Amylalkohol und den Aethylalkohol um die folgende Reihe zu bilden:

C_2H_6O Methylalkohol

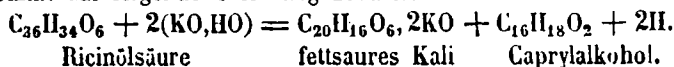
$C_4H_{10}O$ Aethylalkohol

$C_{10}H_{22}O$ Amylalkohol

$C_{16}H_{34}O_2$ Caprylalkohol

$C_{32}H_{66}O_2$ Aethylalkohol.

Die Bildung des Caprylalkohols ist leicht verständlich, sie kommt auf folgende Gleichung zurück:



XI.

Ueber die Asparaginsäure und Aepfelsäure.

Von

L. Pasteur.

(Auszug vom Verfasser.)

(Compt. rend. XXXIII, 217.)

In meiner letzten Arbeit erwähnte ich bereits, dass die Aepfelsäure und Asparaginsäure die Fähigkeit besitzen, die Polarisationsebene der Lichtstrahlen abzulenken, und dass sie diese Eigenschaft in allen ihren Salzen beibehalten. Anderntheils wies ich nach, dass die natürliche Fumarsäure, oder die, welche durch trockene Destillation der Aepfelsäure erhalten wird, diese Eigenschaft nicht besitze. Einige Tage vor der Veröffentlichung meiner Arbeit theilte Dessaignes, Chemiker zu Vendôme, die Umwandlung des fumarsauren Ammoniaks in Asparaginsäure mit. Vergleicht man die Resultate von Dessaignes und die meinigen, so scheint es, dass die Asparaginsäure,