

ammonium, durch das es gefällt war, zu, aber es zeigte sich, daß dieselbe durch lang fortgesetztes Auswaschen nicht entfernt werden konnte, und ebenfalls bei dem aus essigsäurem Mangan-oxydul durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelmangan zum Vorschein kam. Selbst geglühtes, reines wasserfreies Schwefelmangan bewirkt auf geröthetem Lackmuspapier alkalische Reaction.

4. *Schwefelmangan als Pseudomorphose.* — Ich erhielt es, indem ich Krystalle von natürlichem Manganoxydhydrat (Manganit) in einem Porcellanrohr in dem Dampf von Schwefelkohlenstoff glühte. Die Krystalle, indem sie sich durch und durch in Schwefelmangan verwandeln, ändern dabei nicht ihre Form und kaum ihren Glanz, ihre Farbe ist dunkel eisenschwarz, mit einem Stich in's Grüne. Sie geben ein dunkelgrünes Pulver. Hat man die Operation nicht lange genug fortgesetzt, so bleibt im Innern der Krystalle ein hellgrüner Kern von Oxy-sulfuret, das seinerseits zuweilen noch einen Kern von Mangan-oxyd einschließt.

---

Ueber eine allgemeine Entstehungsweise der Säuren  $(CH)_n O_4$  mit dem Siedpunkt unter  $300^\circ C$ ;  
von *J. Redtenbacher*.

---

Unter dieser Ueberschrift begreife ich nicht bloß die flüchtigen Säuren der Butter, sondern auch die *Essigsäure*, *Metaceton-säure*, *Baldriansäure* etc., kurz, alle jene Säuren nach obiger Formel vom Werth  $n = 4$  angefangen bis zu  $n = 20$  und alle dazwischen liegenden Glieder, deren Werthe von  $n$  gerade Zahlen sind. Diese sind die bekannten: *Essigsäure*, *Metaceton-*

*säure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure, Oenanthylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure* \*) und *Caprinsäure*.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß sie auf die verschiedenste Weise vorkommen und entstehen können. Sie finden sich theilweise im Pflanzen- und Thierreiche als kleine Beimengungen fester und flüssiger Fette; ihr näherer Ursprung in diesen Fällen ist noch nicht klar nachgewiesen. Sie können aus aldehydähnlichen Körpern  $(CH)_n O_2$  durch einfache Sauerstoffaufnahme entstehen. Für Essig-, Metaceton-, Butter-, Baldrian- und Oenanthylsäure ist diese gleichsam theoretische Entstehungsweise schon nachgewiesen. Bei der Capron-, Capryl-, Pelargon- und Caprinsäure aber, wo dieses noch nicht nachgewiesen, ist gewiß die einzige Ursache Mangel an dem zur Untersuchung nöthigen Material.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß diese Entstehungsweise aus den entsprechenden Aldehyden in den Organismen selbst stattfindet. Die verschiedenen Aldehyde hat man bis jetzt nur aus complexeren Atomen durch Zerlegung dargestellt; man hat sie von den Organismen selbst erzeugt noch nicht gefunden, wenn gleich die Möglichkeit nicht geläugnet werden kann, daß auch sie durch den Organismus erzeugt werden könnten.

Eine andere Entstehungsweise ist durch Pelouze bekannt geworden; nämlich eine durch faulenden Käse und ähnliche Körper veranlaßte Zerlegung der Kohlehydrate bedingt die Entstehung von Buttersäure. Man hat sich dadurch die Entstehung von Buttersäure im Sauerkraut und Gurkenwasser nach Marchand und im faulen Fleisch nach Wurz etc. erklärt.

Iljenko und Laskowski haben in Liebig's Laboratorium \*\*) eine reichliche Menge Baldriansäure in halbfaulem Käse

---

\*) Eine neue Säure  $n = 18$ .

\*\*) Diese Annalen Bd. LV. S. 78

selbst nachgewiesen. Der Käse, der von den Bestandtheilen der Milch nur das Fett und den Käsestoff enthält, konnte die Baldriansäure nur aus einem dieser beiden Bestandtheile erhalten. Die Butter enthält im frischen Zustande keine Baldriansäure; aus Käsestoff hat aber Liebig\*) durch Behandeln mit Aetzkali Baldrian- und Buttersäure erhalten.

Allein auch diese beiden letzteren Wege können nicht die gewöhnlichen seyn, nach welchen diese Säuren in dem Organismus entstehen. Es ist nicht überall Fäulnifs oder Käsestoff nachzuweisen.

Es ist viel wahrscheinlicher, dafs sich die Natur gewöhnlich einer viel allgemeineren Quelle bedient, um die leicht flüchtigen fetten Säuren in so grofser Mannichfaltigkeit entstehen zu machen. Sie sind an den basischen Körper Lipyloxyd gebunden, die steten Begleiter aller festen und flüssigen Fette des Pflanzen- und Thierreichs. Man mag die verschiedensten Fette dem Verfahren unterwerfen, nach welchem man aus Butter die flüchtigen Säuren abscheidet, so findet man in jedem wenigstens sehr kleine Mengen dieser Säuren.

Es liegt der Gedanke sehr nahe, dafs sie entweder aus den festen Säuren oder der Oelsäure der Fette entstehen könnten. Die festen Säuren, Talg-, Margarin-, Palmitin-, Cocins-, Myristinsäure, enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse; sie dürften also blofs Sauerstoff aufnehmen, um sich in mehrere Aequivalente der unter 300° C. flüchtigen Säuren  $(CH)_n O_4$  zu verwandeln. Allein diese festen Säuren sind für sich und an der Luft beständig, man kann sie die längste Zeit ohne Veränderung aufbewahren.

Dafür ist die Oelsäure ein in hohem Grad durch den Sauerstoff der Luft, so wie durch andere oxydirende Reagentien

---

\*) Diese Annalen Bd. LVII. S. 127.

veränderlicher Körper. Entsprechend der von Gottlieb aufgestellten Formel  $C_{36} H_{34} O_4$  muß sie 2 Atome Kohlenstoff abgeben, um sich in Säuren  $(CH)_n O_4$  verwandeln zu können.

Laurent und Bromeis, welche sich mit den Oxydationsproducten der Oelsäure durch Salpetersäure beschäftigten, vermutheten schon, der eine Oenanthsäure, der andere Buttersäure darin gefunden zu haben. Tilley hat aus Ricinusöl durch Salpetersäure ebenfalls eine Säure der genannten Reihe dargestellt, so wie in neuester Zeit Gottlieb durch die trockne Destillation, welche theilweise auch ein Oxydationsproceß ist, Caprin- und Caprylsäure aus Oelsäure erhielt.

Diese vorausgeschickten Betrachtungen haben mich veranlaßt, die Oxydationsproducte der Oelsäure durch Salpetersäure nochmals zu studiren, aber nicht um die Versuche Laurent's und Bromeis's zu wiederholen oder zu controlliren; ich habe mich dabei gar nicht mit den Producten beschäftigt, welche diese beiden Chemiker ermittelten, sondern ich habe bloß die flüchtigen Producte untersucht, welche bei der Oxydation mit salpetriger Säure, sowie mit den übrigen Dämpfen übergehen, und ich habe wirklich darin die oben angeführte Reihe der unter 300° C. flüchtigen Säuren gefunden.

Die Oelsäure, welcher ich mich zu meinen Versuchen bediente, war von der hiesigen Stearinlichterfabrik, welche sich ausschließend des Ochsenfettes zu ihrer Fabrikation bedient. Sie enthält noch etwas Talg- und Margarinsäure beigemischt, welche die nachfolgenden Versuche qualitativ wohl nicht wesentlich ändern konnten \*).

---

\*) Wenn man reines Stearin mit Kali zu verseifen sucht und zuletzt die Flüssigkeit sehr concentrirt macht, so entwickelt sich beim nachherigen Zerlegen durch eine Säure jedesmal ein Geruch nach Buttersäure, die abgeschiedene Talgsäure schmilzt unter 70°, so daß nicht zu zweifeln ist, daß auch die fetten Säuren durch Oxydation, unter 300° flüchtige Säuren  $(CH)_n O_4$  geben können.

Ich bediente mich zur Oxydation einer sehr geräumigen tubulirten Retorte von etwa 20 Maafs Inhalt, deren Hals durch einen Vorstofs mit einem gläsernen Kühlapparat verbunden war. In die Retorte wurden 5 Pfund von der stärksten, braunen, rauchenden Salpetersäure gegossen, durch den Tubus derselben wurde ein Trichter eingefügt, dessen untere Mündung in die Salpetersäure tauchte. Die Salpetersäure wurde gelinde erwärmt und dann vorsichtig die Oelsäure in kleinen Portionen durch den Trichter eingetragen. Bei jeder neuen Portion Oelsäure findet die heftigste Reaction statt, deren Ende man abwarten muß, bevor man neuerdings Oelsäure zugießt, um das Uebersteigen zu verhindern. Die reichliche Menge der braunen Dämpfe verdichten sich zum Theil in dem Wasser der Vorlage, durch welches sie streichen; zugleich zeigen sich Oeltropfen auf demselben; das fortgehende Stickoxydgas riecht sehr stark nach flüchtigen fetten Säuren.

Wenn 3—4 Pfund Oelsäure auf diese Weise eingetragen sind, wird die weitere Oxydation durch verstärkte Erwärmung unterstützt. Wenn man nach längerem Kochen in der Retorte noch eine starke Fettschichte oben auf schwimmen sieht, kann man noch neue Portionen Salpetersäure nachgießen, doch mit derselben Vorsicht wie die Oelsäure.

Ich habe auf diese Weise 3—4 Pfund Oelsäure, durch mehrere Tage mit Salpetersäure gekocht. Zuletzt habe ich den Retorteninhalt durch Aufgießen und Abdestilliren von Wasser von allen flüchtigen Producten zu befreien gesucht.

Sämmtliche Destillate wurden zum Theil mit Kali gesättigt und neuerdings der Destillation unterworfen. In der Retorte blieb die Salpetersäure als Salpeter zurück; das nun ganz ungefärbte Destillat hat obenauf eine reichliche Schichte flüchtiger, fetter Säuren, in der wässerigen Flüssigkeit waren die leichter löslichen Säuren aufgelöst.

Die ölige Schichte wurde mit der Pipette abgezogen, mit

Barytwasser gesättigt und durch Krystallisation die einzelnen Säuren von einander geschieden. Sie enthielt sämtliche Säuren, von der Baldriansäure bis zur Caprinsäure. Die wässrige Lösung der leichter löslichen Säuren wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und bis zur Syrupsdicke eingedampft. Es krystallisirt erst essigsäures Natron heraus. Die abgegossene dicke Mutterlauge wurde neuerdings mit Schwefelsäure zerlegt, die aufschwimmende Oelschichte abgezogen und die darin enthaltene Essigsäure, Metacetonsäure und Buttersäure zum Theil durch ihren Siedpunkt von einander getrennt, die Essigsäure und Metacetonsäure wurde im Silbersalze, die Buttersäure im Barytsalze bestimmt.

Es läßt sich ermessen, daß die Trennung von neun Säuren, deren sämtliche Eigenschaften in so nahem Zusammenhange stehen, viele Schwierigkeiten darbot. Es ist schon mühsam, die vier flüchtigen Säuren der Butter durch Krystallisation der Barytsalze zu trennen; man erhält dabei jedesmal fast ein Drittel der Barytsalze als untrennbare Mischlinge. Die flüchtigen Säuren der Butter differiren in der Gröfse des Factors  $n$  doch noch je um 4, während die Reihe, mit der ich es zu thun hatte, je nur um 2 differirte. Die Aehnlichkeit der Eigenschaften der Barytsalze, oder, was dasselbe ist, die Schwierigkeit der Trennung derselben, war also um das doppelte gröfser. Ich erhielt daher noch eine gröfsere Menge gemischter Barytsalze, welche zur Untersuchung untauglich waren, ja es wäre unmöglich gewesen, alle Säuren nachzuweisen, wenn ich nicht bei 4 Loth des Gesamtgemisches der flüchtigen Säuren gehabt hätte.

Bevor ich die Barytsalze darstellte, habe ich noch einen andern Weg versucht; nämlich eine Trennung der Säurehydrate durch den Kochpunkt. Aus den jetzigen Erfahrungen ist durch Kopp und Fehling bekannt, daß die Säurehydrate  $(CH)_n O_4$  im Siedpunkte etwa um  $20^{\circ} C.$  steigen, wenn der Factor  $n$  um 2 Einheiten zunimmt. Allein als ich die Destillation vornahm,

stieg das Therometer so gleichförmig von Grad zu Grad, daß ich bald die Unbrauchbarkeit dieser Trennungsmethode erkannte.

Eine Portion des Säurehydrates, welches bei dem Kochpunkte der Buttersäure  $164^{\circ}$  C. und um  $4^{\circ}$  tiefer übergang, wurde in Silbersalz verwandelt. Es zeigte sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von drei Säuren, der Buttersäure, der nächst niedern Metacetonsäure, der nächst höhern Baldriansäure. Da durch die Destillation der Säurehydrate keine vollkommene Trennung möglich war, so versuchte ich nicht mehr die Trennung der Aethylverbindungen durch den Siedpunkt, welche muthmaßlich sich eben so verhalten.

Bei den schwerer flüchtigeren Säuren von  $n = 10$  bis  $n = 20$  war ich also auf die Barytsalze angewiesen. Durch allmäliges Eindampfen und Krystallisiren erhielt ich eine Reihe von etwelchen 20 Krystallisationen. Durch versuchsweise genommene Atomgewichte vermochte ich die einzelnen Krystallisationen auf ihre Säuren zu beziehen und durch nachheriges Umkrystallisiren der einzelnen Parthien für sich, das betreffende Barytsalz von dem nächst höheren und niedrigeren zu reinigen, indem stets nur die mittlere Portion genommen wurde.

Ich habe Anfangs gemeint es nur mit den flüchtigen Säuren der Butter zu thun zu haben, aber die Form der Barytsalze liefs mich im Verlauf der Untersuchung auch die dazwischen liegenden vermuthen und finden.

Wenn man die Krystallgestalten der Barytsalze der vier flüchtigen Säuren der Butter vergleicht, so krystallisiren eigentlich alle vier in Prismen, welche nur verschieden groß und verschieden gruppirt sind. Bei der Caprinsäure sind die Prismen mikroskopisch, die Krystallisation sieht wie feines Pulver aus; bei caprylsaurem Baryt sind die Prismen zu kleinen Körnern vereint; viel größer sind diese Gruppen bei Capronsäure, und bis zur Größe einer Haselnufs krystallisiren die Gruppen des Barytsalzes der Buttersäure.

Die zwischen diesen liegenden drei andern Säuren, deren Factor  $n$  nicht durch 4, sondern blofs durch 2 theilbar ist, geben Barytsalze, welche in perlmutterglänzenden Blättchen cholesterinartig anschienen, wie es von Baldriansäure und Oenanthylsäure ohnedem schon bekannt war.

Die analytischen Ergebnisse führe ich nun der Reihe nach an, indem ich bei der niedrigsten Säure beginne. Es läfst sich bei Körpern, deren Trennung so viele Schwierigkeiten darbietet, vermuthen, dafs die Versuche nicht immer mit wünschenswerther Präcision mit der Theorie stimmen.

1) *Essigsäure*. Aus dem krystallisirten essigsauren Natron wurde das Silbersalz dargestellt. Es ergab 69,19 pC. Silberoxyd. Die Theorie fordert 69,46 pC.

2) *Metacetonsäure*. Wie oben schon erwähnt, wurde die Mutterlauge, aus welcher das essigsaure Natron herauskrystallisirte, mit Schwefelsäure zerlegt. Es schied sich eine ölige Schicht ab, welche für sich destillirt wurde. Sie fing schon bei 110° C zu kochen an; was über 120° bis 140° übergang, wurde mit Ammoniak gesättigt, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und bis zur völligen Lösung aufgeköcht. Beim Erkalten schofs ein Silbersalz in kleinen harten Körnern und Drusen an, welches bei 100° C sich ganz schwärzte und bei höherer Temperatur unter Zerlegung schmolz. Es hatte auch die übrigen Eigenschaften des metacetonsauren Silberoxydes.

Es gaben 0,242 Grm. dieses Salzes, in der Leere getrocknet, 0,144 Grm. Silber. Ferner gaben :

0,203 Grm. desselben Salzes 0,1525 Grm. Kohlensäure  
0,057 Grm. Wasser.



	berechnet		gefunden
6 Aeq. Kohlenstoff	450,0	19,89	20,49
5 „ Wasserstoff	62,5	2,76	3,12
3 „ Sauerstoff	300,0	13,26	12,47
1 „ Silberoxyd	1450,0	64,09	63,92
1 „ metace. Silberoxyd	2262,5	100,00	100,00

3) *Buttersäure*. Die ölige Säure, welche, wie im vorhergehenden bei Metacetonsäure erwähnt, nach 140° C. bis 164° C. übergang, wurde mit Baryt gesättigt, und die Auflösung zur Krystallisation eingedampft. Die beiden ersten aufeinander folgenden Krystallisationen enthielten noch Baldriansäure beigemengt. Die dritte und vierte Krystallisation mit allen Eigenschaften des buttersauren Baryts, wurde nochmals umkrystallisirt, bei 100° C. getrocknet und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

Diese, so wie die Analysen aller folgenden Barytsalze, wurden mit chromsaurem Bleioxyd gemacht.

0,415 Grm. buttersaurer Baryt gaben 0,261 Grm. kohlen-sauren Baryt.

0,4697 Grm. desselben Salzes gaben 0,5265 Grm. Kohlen-säure, 0,1955 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
8 Aeq. Kohlenstoff	600,0	30,86	30,57
7 „ Wasserstoff	87,5	4,50	4,62
3 „ Sauerstoff	300,0	15,43	15,95
1 „ Baryt	956,9	49,21	48,86
1 „ buttersaurer Baryt	1944,4	100,00	100,00.

Wie zu Anfang gesagt, wurde die ölige Schichte, welche auf der Flüssigkeit der Vorlage schwamm und die schwer löslichen Säuren enthielt, mit Aetzbaryt gesättigt und daraus eine Reihe von Krystallisationen der Barytsalze dargestellt.

50 *Redtenbacher, über die allgemeine Entstehungsweise*

4) *Baldriansäure*. Das löslichste Salz darunter schloß zuletzt in großen cholesterinartigen Blättern an, mit den bekannten Eigenschaften des baldriansauren Baryts. Es gaben :

0,268 Grm. baldriansaurer Baryt 0,154 Grm. kohlelsauren Baryt. Ferner

0,394 Grm. Salz, 0,506 Grm. Kohlensäure, 0,1935 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
10 Aeq. Kohlenstoff	750,0	35,38	35,03
9 „ Wasserstoff	112,5	5,31	5,46
3 „ Sauerstoff	300,0	14,15	14,87
1 „ Baryt	956,9	45,14	44,64
1 „ baldriansaurer Baryt	2119,4	100,00	100,00.

5) *Capronsäure*. Die dem baldriansauren Baryt vorhergehenden zwei bis drei Krystallisationen erschienen in kleinen halbkugligen Drusen, welche aus kleinen prismatischen Krystallen zusammengesetzt waren. Sie wurden noch ein paarmal umkrystallisirt, und hatten dann ganz das Ansehen und die Eigenschaften des capronsauren Baryts. Davon gaben

0,282 Grm. Salz 0,149 Grm. kohlelsauren Baryt.

0,5085 Grm. Salz 0,7255 Grm. Kohlensäure, 0,270 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
12 Aeq. Kohlenstoff	900,0	39,22	38,92
11 „ Wasserstoff	137,5	5,99	5,90
3 „ Sauerstoff	300,0	13,08	14,14
1 „ Baryt	956,9	41,71	41,04
1 „ capronsaurer Baryt	2294,4	100,00	100,00

6) *Oenanthylsäure*. Zwischen den Krystallisationen des capronsauren Baryts und den vorhergehenden feinkörnigen des caprylsauren Baryts, erschien abermals eine Krystallisation in

grofsen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche, obwohl mehrmals umkrystallisirt, in gleicher Form wieder anschofs. Sie konnte aus der Analogie der Erfahrungen, welche mir zu Gebote standen, nur eine Säure enthalten, welche in ihrer Zusammensetzung zwischen Capronsäure und Caprylsäure steht, oder vielmehr es war mit Sicherheit zu vermuthen, dafs sie die von Tilley entdeckte Oenanthylsäure enthalte. Die Menge des erhaltenen Salzes war klein, höchstens einen Gramm betragend, und doch mußte es umkrystallisirt werden, um die mittlere, reinere Portion herauszuziehen. Ich erhielt nur etwa 400 Milligramme des reinen Salzes zur Untersuchung, wovon wieder eine kleine Menge zu qualitativen Versuchen verwendet wurde. Doch stimmten die Eigenschaften mit denen überein, welche Tilley von önanthylsaurem Baryt angiebt. Es blieb nur zur Bestimmung des Atomgewichtes des Salzes genug Substanz übrig.

0,3273 Grm. önanthylsaurer Baryt gab 0,162 Grm. kohlen-sauren Baryt. Diefs giebt :

Oenanthylsaurer Baryt :

	berechnet	gefunden
Atomgewicht	2469	2489
Wasserfreie Säure	1513	1532
in 100 Theilen : Baryt	38,75	38,45.

7) *Caprylsäure*. Die dem önanthylsauren Baryt vorhergehenden Krystallisationen waren ganz kleine feine Körner und Drusen; durch Schwefelsäure zerlegt verbreiteten sie den bekannten Schweifsgeruch, übrigens besaßen sie die übrigen bekannten Eigenschaften des caprylsauren Baryts. Indessen habe ich caprylsauren Baryt auch in anderer Form krystallisirt erhalten. Eine kalt gesättigte Auflösung des Salzes liefs ich durch acht Monate in einem mit Löschpapier zugedeckten Becherglas zur freiwilligen Verdampfung stehen. Die Flüssigkeit war nach Verlauf dieser Zeit auf  $\frac{3}{4}$  Theile eingedampft und am Boden bildeten

sich Drusen prismatischer Krystalle, deren einzelne über  $\frac{1}{4}$  Zoll lang, sehr hart und fettglänzend waren. Eine Atomgewichtsbestimmung zeigte mir, dafs es ebenfalls reiner caprylsaurer Baryt war.

Von obigen feinkörnigen Krystallen gaben :

0,493 Grm. caprylsaurer Baryt 0,229 Grm. kohlensauen Baryt.

0,3265 Grm. Salz gaben 0,545 Grm. Kohlensäure und 0,212 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
16 Aeq. Kohlenstoff	1200,0	45,38	45,51
15 „ Wasserstoff	187,5	7,09	7,22
3 „ Sauerstoff	300,0	11,35	11,19
1 „ Baryt	956,9	36,18	36,08
1 „ caprylsaurer Baryt	2644,4	100,00	100,00.

8) *Pelargonsäure*. Zwischen Caprinsäure und Caprylsäure war bis jetzt noch keine Säure bekannt. Wenn also die Krystallisationen sämtlicher Barytsalze gemacht wurden, sollten unmittelbar auf das feine Pulver des caprinsauen Baryts Krystalle des caprylsauen kommen. Schon in meiner Arbeit über die Oxydationsproducte der Cholidinsäure habe ich bemerkt, dafs zwischen caprin- und caprylsauem Baryt grofse perlmutterglänzende Blätter eines Barytsalzes krystallisirten, welche indessen so veränderliche Zusammensetzung zeigten, dafs ich sie für ein Gemenge aus beiden halten mußte. Allein bei vorliegender Untersuchung erhielt ich zwischen caprin- und caprylsauem Baryt drei bis vier Krystallisationen eines Barytsalzes in grofsen cholesterinartigen Blättern, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren ganz gleich blieben und welche, wie die übrigen Salze, dadurch gereinigt wurden, dafs beim Umkrystallisiren immer nur die mittleren Portionen genommen wurden. Ich glaube nicht zu voreilig zu seyn, wenn ich bei so unvollkommener Kenntnifs doch die Existenz einer neuen Säure annehme, welche

die Analyse bestätigte und welche den Factor  $n = 18$  enthält. Ich nenne sie aus später anzuführenden Gründen Pelargonsäure.

Der pelargonsaure Baryt krystallisirt, wie schon erwähnt, ähnlich dem baldriansauren und önanthylsauren Baryt, ist aber im Wasser und Alkohol viel schwerer löslich, dagegen merklich löslicher wie caprinsaure Baryt, und da er vor dem caprylsauren Baryt herauskrystallisirt, so ist er auch schwerer löslich als dieser. Es können seine Eigenschaften überhaupt nur die mittleren zwischen caprin- und caprylsaurem Baryt seyn. Sein übriges Verhalten ist natürlich übereinstimmend mit den Barytsalzen aller flüchtigen fetten Säuren. Bei  $110^{\circ}$  C. getrocknet gab er nur eine unbedeutende Menge Wasser ab, so dafs er ebenfalls ohne Krystallwasser krystallisirt.

Es gaben 0,3395 Grm. pelargonsaurer Baryt 0,148 Grm. kohlsauren Baryt; ferner

0,316 Grm. desselben Salzes 0,5485 Grm. Kohlensäure und 0,212 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
18 Aeq. Kohlenstoff	1350,0	47,88	47,34
17 " Wasserstoff	212,5	7,54	7,46
3 " Sauerstoff	300,0	10,64	11,34
1 " Baryt	956,9	33,94	33,86
1 " pelargonsaur. Baryt	2819,4	100,00	100,00.

Die Mutterlauge, aus welcher obiges Barytsalz herauskrystallisirte, wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es entstand ein weifser käsiger Niederschlag, der selbst in kochendem Wasser schwer löslich war. Das Salz wurde gut ausgewaschen und bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Es gaben :

0,198 Grm. pelargonsaures Silberoxyd 0,0815 Grm. Silber.  
 0,3845 " " " 0,5635 " Koh-  
 lensäure und 0,219 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden Plefs *)	
18 Aeq. Kohlenstoff	1350,0	40,75	39,98	40,88
17 „ Wasserstoff	212,5	6,42	6,33	6,46
3 „ Sauerstoff	300,0	9,06	9,48	8,89
1 „ Silberoxyd	1450,0	43,77	44,21	43,77
1 „ pelargons. Silberoxyd	3312,5	100,00	100,00	100,00.

Dem Silbersalz, weil aus der Mutterlauge, war offenbar schon eine kleine Menge Caprylsäure beigemischt, daher Ueberschuß im Silber und zu wenig Kohle und Wasserstoff.

Ueber die Eigenschaften des Pelargonsäurehydrats vermag ich nur wenig anzuführen; es standen mir nur sehr kleine Mengen zu Gebote. Sie ist eine ölige schmierige Säure, welche leicht gesteht und fest wird, sie ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Man wird sich in den übrigen Eigenschaften nach den jetzigen Erfahrungen nicht weit von der Wahrheit entfernen, wenn man sagt, daß auch die Eigenschaften des Hydrates die mittleren zwischen Caprin- und Caprylsäure sind.

9) *Caprinsäure* als die höchst zusammengesetzte und an Sauerstoff ärmste der Säuren unter den abgehandelten, kann

\*) Hr. Plefs hat vor längerer Zeit eine Untersuchung der flüchtigen Bestandtheile des Krautes von *Pelargonium roseum* W. K. (nach dem Geruch gewöhnlich *Rosenkraut* genannt) unternommen, indessen aus Mangel an Material noch nicht vollendet. Er destillirte das Kraut mit Wasser; das Destillat hat den Geruch des Krautes, obenauf schwimmt ein Oel, die Flüssigkeit reagirt sauer. Es wurde mit Barytwasser gesättigt, das neutrale wohlriechende Oel abdestillirt; die rückständige, zur Trockene gebrachte Lösung enthielt fette Säuren. Sie wurde mit Alkohol ausgekocht und der erste Auszug mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag gab: 0,284 Grm. Salz 0,1157 Grm. Silber; ferner 0,354 Grm. Salz gaben 0,5305 Grm. Kohlensäure und 0,2058 Grm. Wasser. Die Berechnung dieser Analyse ist oben bei pelargonsaurem Silberoxyd unter dem Namen Plefs angeführt. Diefs ist auch die Ursache, aus welcher ich in Ermangelung eines passenderen den Namen Pelargonsäure wählte.

unter fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure aus Oelsäure nur am wenigsten entstehen, und da sie den höchsten Siedpunkt besitzt, geht von ihr, bei dem Abdestilliren der Salpetersäure und des Wassers, auch wieder nur die kleinste Menge über. Als ich die gesammte Menge der Barytsalze in Wasser löste, gab die erste Krystallisation ein Barytsalz, ganz von dem Aussehen des caprinsäuren Baryts. Das Atomgewicht desselben war bedeutend höher als jenes des pelargonsäuren Baryts, doch erreichte es noch nicht jenes des caprinsäuren. Durch Umkrystallisiren des Salzes, indem ich immer das zuerst herausfallende wieder auflöste und krystallisirte, vermochte ich endlich das Atomgewicht bis auf 2950 zu erhöhen, während reiner caprinsaurer Baryt ein Atomgewicht = 2990 besitzt. Obwohl ich zu einer Verbrennung keine Substanz mehr hatte, so ist doch nicht zu zweifeln, dafs sich auch Caprinsäure gebildet hatte.

Hiermit wäre die Reihe dieser flüchtigen fetten Säuren, welche aus Oelsäure durch Salpetersäure entstehen, geschlossen. Der Menge nach am meisten bilden sich Capron-, Baldrian- und Essigsäure, am nächsten der Menge nach kommen Capryl-, Butter- und Metacetonsäure, am wenigsten entstehen Caprin-, Pelargon- und Oenanthylsäure.

Bevor ich einige Betrachtungen daran knüpfte, will ich noch von einem nicht flüchtigen Körper sprechen, welcher bei der oben abgehandelten Oxydation der Oelsäure entsteht und welcher das Mittelglied zu seyn scheint, das zuerst aus Oelsäure entsteht und sich dann in Kork- und Pimelinsäure etc. einerseits, in die flüchtigen fetten Säuren andererseits durch Gegenwart von Wasser verwandelt.

Treibt man die Oxydation nicht so weit, dafs in der Retorte auch die letzte Spur einer Fettschicht verschwunden ist, sondern unterbricht man sie eher, so schwimmt nach dem Erkalten eine Oelschichte von salbenartiger Consistenz auf der Flüssigkeit,

welche, nachdem sie mit Wasser abgespült, einen starken Schweifsgeruch besitzt.

Dieser salbenartige Körper ist schwerer wie Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich und nicht destillirbar. Wird er weit über 100° C. erhitzt, so findet eine Art Verbrennung in seinen eigenen Elementen Statt, es entwickelt sich ein Zimmtgeruch, ferner salpetrige Säure, es destilliren flüchtige fette Säuren über und der Rückstand ist ganz schwarz und zähe geworden, man kann aber noch Korksäure darin nachweisen. Wird er mit Kali behandelt, so löst er sich mit blutrother Farbe auf und kann durch eine andere Säure wieder unverändert abgeschieden werden. Kocht man ihn mit Wasser in einer Retorte, so erleidet er eine Zersetzung; in die Vorlage gehen flüchtige fette Säuren über, im Wasser der Retorte sind Kork- und Pimelinsäure aufgelöst, von welchen erstere beim Erkalten herauskrystallisirt.

Dieser Körper scheint also jenen Theil des Atoms der Oelsäure an Untersalpetersäure gebunden zu enthalten, welcher die Korksäure, Pimelinsäure, ferner die Säuren  $(CH)_n O_4$  liefert. Da es nicht möglich ist, ihn frei von fremden Beimengungen zu erhalten, so habe ich keine nähere Untersuchung desselben vorgenommen.

Durch die gemeinschaftliche Entstehungsweise der flüchtigen fetten Säuren aus Oelsäure, ist das allgemein verbreitete Vorkommen derselben neben Oelsäure fast in allen Fetten erklärlich. Wie schon oben bemerkt, habe ich im Verlaufe mehrerer Jahre viele der thierischen Fette auf ihre flüchtigen Säuren theils selbst untersucht, theils untersuchen lassen, z. B. das Hühnerfett, das Hühnereifett, das Gänsefett, Schlangenfett, Dachsfett, Hasenfett, vorzüglich Menschenfett und mehrere andere, und in jedem haben sich ohne Ausnahme wenigstens kleine Mengen flüchtiger fatter Säuren gezeigt, am verbreitetsten scheint Capryl-, Capron- und Baldriansäure zu seyn.



Das Menschenfett, welches Lerch besonders sorgfältig und in größerer Menge untersuchte, gab, neben der bekannten Margarín- und Oelsäure, eine hinreichende Menge flüchtiger fetter Säuren, besonders Caprylsäure, so daß sogar das Barytsalz der letzteren dargestellt werden konnte. Wie schon mehrmals erwähnt, bringt wenigstens auf mein Geruchsorgan verdünnter Geruch nach Caprylsäure dieselbe Empfindung hervor, wie der gewöhnliche Schweifs gesunder Menschen, und es ist gewiß auch die Caprylsäure des Menschenfettes, welche bei heftiger Körperbewegung, oder nach starker Erhitzung, mit dem Schweifs sich verflüchtigt.

Nach den gegenwärtigen chemischen Kenntnissen, welche wir über die gewöhnlichen Fette des Pflanzen- und Thierreiches besitzen, sind sie Verbindungen der festen fetten Säuren, der Oelsäure, sowie der flüchtigen Säuren mit Lipyloxyd. Auch der minder geübte kann mit Leichtigkeit die frischen ausgelassenen Fette nach ihrem Geruch unterscheiden, er wird nie Ochsenfett mit Schweinefett oder Hühnerfett verwechseln, besonders wenn sie nur etwas über ihren Schmelzpunkt erwärmt sind, und doch enthalten sie alle dieselben näheren Bestandtheile. Hat man die Fette verseift und die Säuren abgeschieden, so kann man sehr häufig die verschiedenen Fette nicht mehr von einander unterscheiden. (Die Butter ist natürlich davon ausgenommen.) Während der Verseifung ist also jene Substanz verschwunden, welche die verschiedenen Fette auszeichnet, sie scheint sich verflüchtigt zu haben oder zersetzt worden zu seyn. Diese Substanzen nun, welche den eigenthümlichen Geruch der Fette verursachen, sind noch nicht isolirt worden. Es wäre möglich, daß es die entsprechenden Lipyloxydverbindungen der flüchtigen fetten Säuren wären.

---