

## VI.

*Ueber einige neue Producte, welche durch die  
Einwirkung der Alkalien auf fette Körper,  
bei hoher Temperatur, entstehen,*

von

A. B U S S Y.

(Annal. de Chim. et de Physiq. T. 53. p. 398.)

---

Bei der Untersuchung von organischen Substanzen findet der Chemiker ziemlich häufig neue Körper. Würde er sich aber blos mit der Angabe ihrer Eigenschaften und wahrscheinlichen Anwendungen begnügen, so würde er nur die Hälfte seiner Aufgabe lösen, und die Wissenschaft würde nicht viel bei dieser Anhäufung von neuen Producten gewinnen. Zur Beförderung der Wissenschaft muss er aber die Einwirkungen, durch welche die organischen Producte sich gegenseitig in einander umwandeln, studiren; er muss sich mit dem Zusammenhang, welcher zwischen dem Hauptstoffe und den daraus hervorgehenden Producten stattfindet, genau bekannt machen, damit die Gesetze dieser Modificationen leicht verstanden und dieselben systematisch aufgestellt werden können.

Bei Vorlegung der Untersuchungen über die neuen Producte, von welchen im Folgenden die Rede sein wird, berücksichtigte ich besonders diesen Punct, denn ich war der Ueberzeugung, dass die Elemente eines guten organisch-chemischen Systems noch fehlen, und dass die Fortschritte in diesen Theilen der Wissenschaft gegenwärtig von der Ausdauer der Chemiker und der Vermehrung ihrer Untersuchungen abhängen.

Schon vor einigen Jahren zeigte ich mit Hrn. Le Canu, dass, wenn man gewisse fette Körper, und zwar besonders die animalischen Ursprungs, der Einwirkung der Hitze aussetzt, ein Gemenge von Oel- und Margarinsäure, nebst einigen andern brenzlichen Substanzen (*substances pyrogénées*) erhalten werden. Die Producte sind aber nicht mehr dieselben, wenn man, statt diese Körper für sich allein zu erhitzen, sie mit Kalk, Baryt, Strontian, Kali, oder Natron erhitzt.

Destillirt man z. B. in einer Glasretorte 100 Gr. Talg mit

dem halben Gewicht ungelöschten Kalk, und sammelt die Producte der verschiedenen Perioden der Destillation: so erhält man zuerst eine flüssige Masse, welche beim Erkalten erstarrt. Sie ist im Anfange der Operation von keiner deutlichen Farbe, wird aber nach und nach gelb, vermindert ihre Consistenz, bis sie am Ende ganz flüssig wird.

Sammelt man die erhaltenen festen oder weichen Producte, und presst sie zwischen mehreren Lagen Filtrir-Papier (papier joseph), so wird dadurch eine gelbe ölartige empyreumatische Substanz eingesogen, und dazwischen bleibt eine feste, perlmutterglänzende, gelbliche Substanz. Dieselbe kann leicht durch siedenden Alkohol gereinigt werden, denn sie löst sich darin auf und setzt sich beim Erkalten ab. Sie besitzt einige äussere Charaktere der Margarinsäure, aber unterscheidet sich von derselben durch sehr hervorstechende Eigenschaften, z. B. dass sie nicht sauer ist und weder in der Wärme noch in der Kälte, mit concentrirten caustischen Alkalien, Seife bildet.

Diese neue Substanz, welche übrigens einige ziemlich interessante Eigenschaften besitzt, schien mir, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Analogie mit den fetten Körpern, aus welchen sie entsteht, einer gründlichen Untersuchung wohl werth zu sein. Um dieses aber mit Vortheil bewerkstelligen zu können, suchte ich zuerst die Bedingungen ihrer Darstellung zu vereinfachen.

Die fetten Körper haben eine sehr complicirte Zusammensetzung, wie wir durch die ausgezeichneten Arbeiten des Hrn. Chevreul wissen, und sie lassen sich leicht durch Einwirkung von Alkalien in andre Körper von saurer Beschaffenheit umwandeln. Dieses gab mir natürlich Veranlassung anzunehmen, dass die durch Destillation von Talg mit Kalk erzeugten Producte, von der secundären Einwirkung des Alkalis auf die, durch den Kalk selbst, bei niedrigerer Temperatur gebildeten Fettsäuren, herrühren möchten. Diese Hypothese wurde durch die Erfahrung bestätigt und sie erlaubte mir, durch Vereinfachung der Operation, eine bessere Theorie davon aufzustellen.

Ich habe also nach einander Margarin-, Stearin- und

Oelsäure mit Kalk destillirt, und mit jeder derselben besondere Substanzen erhalten, von denen ich einzeln sprechen werde.

*Margarinsäure.*

Die angewandte Margarinsäure wurde durch Destillation von Talg und Reinigung derselben durch Auspressen und Krystallisation aus Alkohol erhalten; sie schmolz bei 56°. Ich habe diese Darstellungsart derjenigen durch die Verseifung vorgezogen, weil die dadurch erzeugte Säure, frei von Stearinsäure ist, und leicht von den ihr beigemengten flüssigen Producten, gereinigt werden kann.

Durch Mengung und Destillation mit dem Viertel des Gewichts ungelöschten Kalks und Fractionniren der Producte erhält man zuerst eine kleine Quantität Wasser, dann eine weiche Masse, welche durch Auspressen eine ähnliche Substanz, wie der Talg liefert. Die letzten Antheile der Säure erleiden eine vollständigere Zersetzung; denn am Ende der Operation sind die übergelassenen Producte gefärbt, empyreumatisch, und der Rückstand in der Retorte besteht aus Kalk, mit kohlen-saurem Kalk und einer kleinen Quantität Kohle gemengt, welche ihn schwarz färbt.

40 Gr. Margarinsäure, auf die genannte Weise behandelt, gaben 28 Gr. einer gelblich gefärbten festen Substanz, welche das Papier beim Drücken befleckte und 22 Gramme ganz trockene Masse zurückliess, welche letztere, völlig von Flüssigkeit befreit, bei 74° schmolz. Sie wurde wiederholte Male mit kochendem (36°) Alkohol behandelt. Nach 11maliger gleicher Behandlung erhob sich der Schmelzpunct des letzten Antheils auf 77° und blieb dann stationär. Aehnliche Resultate erhielt ich durch Erhitzen, in einer Retorte, von margarinsäurem Kalk, welcher durch Auflösen von Margarinsäure in schwacher Kalilauge und Füllen mit Chlorcalciumlösung, bereitet worden war.

Die unter diesen verschiedenen Umständen erhaltene Substanz ist schön weiss, glänzend und perlmutterartig, wenn man sie aus dem Alkohol, in welchem sie sich abgesetzt, herausnimmt. Sie schmilzt, wie schon gesagt, bei 77°, bildet beim Erkalten eine verworrene krystallisirte Masse und sieht aus wie Margarinsäure oder Elfenbein. Sie leitet die Electricität nicht, wird

aber durch Reiben oder Zusammendrücken stark electrisch; reibt man sie in einem Achatmörser, so hängt sie sich oft an den Rand desselben oder an das Pistill, so wie an das Papier an, mit welchem man sie umrührt. Erhitzt man sie in einer Retorte, so geräth sie in Kochen und destillirt über, ohne eine merkliche Umwandlung zu erleiden; und ohne Rückstand zu hinterlassen. Bei einer höhern Temperatur brennt sie mit glänzender, nicht russender Flamme; eben so verhält sie sich, wenn man einen damit getränkten baumwollenen Docht oder Papier verbrennt. — Sie löst sich in 360 heissem Alkohol, aber in bei weitem geringerer Quantität als die Margarinsäure; 1 Gr. löste sich vollkommen in 50 Gr. Die Substanz zertheilte sich zuerst in kleine Kügelchen, welche sich mit dem Alkohol nicht mischen liessen, sich unten absetzten und erst durch Umschütteln sich auflösten. Beim Erkalten setzte sich der grösste Theil derselben wieder ab. Das Wasser fällt sie auch aus dieser Auflösung. Alkohol, bei 400, löst sie leichter und in grösserer Quantität auf. 3 Gr. lösten sich vollständig in 20 Gr. Alkohol. Beim Erkalten gerann die Auflösung. In der Wärme löst Schwefeläther mehr als  $\frac{1}{3}$  des Gewichts davon auf, welches sich grösstentheils beim Erkalten wieder absetzt. Warmer Essigäther löst sie in grosser Menge auf; beim Erkalten gerinnt die Flüssigkeit zu einer perlmuttglänzenden Masse. Eben so verhält sie sich gegen Terpentinöl. Durch Schmelzen lässt sie sich nicht mit Phosphor vermischen, löst aber eine gewisse Quantität davon auf. Mit dem Kampher verbindet sie sich in allen Verhältnissen. Durch kochende, concentrirte Aetzkalkilauge wird sie nicht verändert. Schwefelsäure schwärzt sie und zersetzt sie vollkommen unter Entwicklung von schwefeliger Säure. 1 Gr. von dieser Substanz mit 2 Gr. Schwefelsäure gelinde erhitzt, färbte sich zuerst roth, dann braun, dann dunkelschwarz, und nach einiger Zeit wurde sie vollständig in eine köhlige Masse verwandelt. Diese Einwirkung ward von einer starken Entwicklung von schwefeliger Säure und von kleinen Detonationen begleitet. (Der Versuch wurde in einer Glasröhre von 2 Centimetern Durchmesser vorgenommen.) Salpetersäure greift sie wenig an und zwar nur in der Wärme. Legt man sie in eine Glasröhre und leitet einen Strom von trockenem Chlorgas bei gelinder Wärme hindurch, so ver-

wandelt sie sich vollständig in eine farblose, durchsichtige, und bei gewöhnlicher Temperatur flüssige und klebrige Masse.

Diese Substanz, welche ich mit dem Namen *Margaron* bezeichne, stimmt in ihren Eigenschaften, einigermaassen mit dem Reichenbach'schen *Paraffin* überein; selbst in der Zusammensetzung nähert sie sich ihm, wie wir sogleich sehen werden, unterscheidet sich aber dadurch von demselben, dass sie bei 77° schmilzt, während dieses beim *Paraffin* schon bei 43°  $\frac{3}{4}$  statt findet; ferner wird letzteres gar nicht durch Schwefelsäure angegriffen, wogegen das *Margaron* vollständig durch sie zersetzt wird.

*Zusammensetzung des Margarons.*

Die Analyse des Margarons wurde mit Hülfe des Liébig'schen Apparats vorgenommen, und das Wasser mittelst Chlorcalcium bestimmt.

Die Resultate von fünf, jedesmal mit 0,5 Gr. angestellten Analysen waren:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlensäure	1, 51	1, 51	1,505	1,504	1,506
Wasser	0,609	0,612	0,606	0,610	0,602

Hiernach hätten wir im Durchschnitt 1,507 Kohlensäure und 0,608 Wasser.

Die Zusammensetzung nach % wäre demnach folgende:

Kohlenstoff . . . . .	83,34
Wasserstoff . . . . .	13,51 (A)
Verlust in Sauerstoff bestehend . . . . .	3,15

Diese Zusammensetzung zeigt, dass die untersuchte Substanz sich sehr dem Kohlenwasserstoff nähert. Wie man sieht, ist die Sauerstoffmenge sehr gering, und es kann demnach die Zahl der Sauerstoffatome in der Verbindung nur sehr gering sein. Um jedoch jeden Zweifel über die Gegenwart des Sauerstoffs zu beseitigen, behandelte ich die geschmolzene Substanz mit Kalium, welches dadurch sich in der Wärme oxydirte, und die Entwicklung einer geringen Menge von brennbarem Gase veranlasste. Ich brauche nicht zu sagen, dass die Substanz, um sie so vollständig als möglich zu trocknen, lange Zeit bei einer Temperatur von 120° im Schmelzen unterhalten wurde.

Es ist schwierig, aus dieser Analyse eine Formel abzuleiten, denn wenn wir selbst auch nur ein Atom Sauerstoff darin annehmen, so hätten wir mehr als 70 Atome Wasserstoff. Aber die unvermeidlichen Beobachtungsfehler, besonders bei der Bestimmung des Wasserstoffs, machen diese Berechnung unzuverlässig. In solchen Fällen muss man die durch den Versuch erhaltene Zusammensetzung aus einem theoretischen Gesichtspunkt, welcher erlaubt, dass man die Resultate beurtheile und die unvermeidlichen Fehler berichtige, betrachten.

In dieser Absicht versuchte ich zuerst die Dichtigkeit des Dampfes des Margarons nach dem Verfahren von Dumas aufzusuchen; ich musste es aber unterlassen, da ein Antheil Margarons, vor der Verflüchtigung, zersetzt wurde.

Vergleichen wir jedoch die gefundene Zusammensetzung mit derjenigen der Margarinsäure, so lassen sich sehr interessante Verhältnisse auffinden. — Nach Chevreul's Analyse besteht die Margarinsäure aus:

Kohlenstoff	79,053	C <sup>35</sup>
(B) Wasserstoff	12,010	H <sup>65</sup>
Sauerstoff	8,937	O <sup>3</sup>

Die Stearinsäure aus:

Kohlenstoff	80,145	C <sup>70</sup>
Wasserstoff	12,468	H <sup>134</sup>
Sauerstoff	7,377	O <sup>5</sup>

Berzelius aber hält, nach mir sehr richtig scheinenden Betrachtungen, für die Margarinsäure folgende Formel für die richtige: C<sup>35</sup> H<sup>67</sup> O<sup>3</sup>; so dass, wenn wir die Quantität von C<sup>35</sup> H<sup>67</sup> mit R bezeichnen, die beiden genannten Säuren dasselbe Radical hätten, und sich durch RO<sup>3</sup> und R<sup>2</sup>O<sup>5</sup> bezeichnen liessen; der Unterschied bestände blos in 2 Atomen mehr oder weniger Wasserstoff, und wenn auch die bekannte Genauigkeit des Analytikers anfangs diese Modification nicht zu erlauben schien, so liess sie sich doch einigermaassen durch die Schwierigkeit, die angewandten Stoffe zu reinigen, rechtfertigen \*).

\*) Chevreul hatte schon diese Verhältnisse der Zusammensetzung bemerkt und den Vorschlag gemacht, die Stearinsäure, Marga-

Wie dem nun sei, wenn man die Formel  $O^3 H^{67} C^{33}$  für die Margarinsäure annimmt, so sieht man, dass sie mit  $CO^2 + OH^{67} C^{34}$  bezeichnet werden kann.

Die Zusammensetzung  $OH^{67} C^{34}$  wäre also nach %

Kohlenstoff . .	83,38
Wasserstoff . .	13,41
Sauerstoff . .	3,21

Die analysirte Substanz A giebt:

Kohlenstoff . .	83,34
Wasserstoff . .	13,51 *)
Sauerstoff . .	3,15

Diese Zahlen stimmen mit den ersten beinahe vollkommen überein, woraus hervorgeht, dass die Zusammensetzung des Margarons mit  $OH^{67} C^{34}$  bezeichnet werden kann, wonach es nichts andres als Margarinsäure mit 1 Atom Kohlensäure weniger wäre, denn  $OH^{67} C^{34} = O^3 H^{67} C^{35} - CO^2$ . Um durch einen Versuch diese Vermuthung zu bestätigen, mengte ich Margarinsäure und Aetzbaryt genau in dem Verhältniss eines Atoms jeder dieser beiden Substanzen, wobei ich das Wasser, welches die krystallisirte Margarinsäure enthält, in Rechnung brachte. Als Destillationsproducte erhielt ich wirklich dieselbe Substanz, und als Rückstand, durch etwas Kohle geschwärzten kohlensauen Baryt. Multiplicirt man mit 3 die Anzahl Atome der destillirten Substanz, so erhält man  $O^3 H^{201} C^{102} = O^3 H^{67} C^{33} + H^{134} C^{67}$ , d. h. sie wird ausgedrückt durch Margarinsäure plus Doppel-Kohlenwasserstoff. Sie wäre also

rinige Säure (acide margareux) zu nennen. Diese damals zu kühn scheinende Neuerung liesse sich gegenwärtig durch die in der organischen Chemie gemachten Entdeckungen genugsam rechtfertigen. Auch muss ich noch bemerken, dass Hr. Chevreul in seiner ersten Abhandlung über die fetten Körper, als er von der Destillation der Margarinsäure spricht, sagt, dass unter einer sehr kleinen Quantität von unverseifbaren Producten, welche dabei erhalten werden, er eine feste, perlmutterglänzende Substanz, die mit der Margarinsäure grosse Analogie hatte, beobachtet habe. Es ist wohl möglich, dass diese Substanz nichts anderes als Margaron war. Diese Thatsache ist aber noch zu berichtigen, und ihre Erklärung liesse sich leicht von der so eben von uns gegebenen Theorie ableiten.

\*) Die Resultate dieser Analyse sind fast dieselben, wie die von Pelletier beim Ambrein erhaltenen. (Annales de Chimie et de Physique. 11. 51.)

in diesem Falle eine Art Margarinäther, in welchem die Eigenschaften der Säure durch den Kohlenwasserstoff neutralisirt sind.

Diese Substanz bietet unter diesem Gesichtspunkte eine auffallende Analogie mit dem brenzlichen Essig-Geist (*esprit pyro-acétique*) dar, welcher, nach der Analyse von Liebig und Dumas, durch Essigsäure plus Kohlenwasserstoffhydrat dargestellt werden kann\*). Das Margaron, dessen Formel  $C^{34} H^{67} O$  oder  $C^{68} H^{134} O^2$  ist, kann durch Kohlenwasserstoff plus Kohlensäure bezeichnet werden, weil  $C^{63} H^{134} O^2 = Co^2 C^{67} H^{134}$ ; es liess sich also natürlich voraussetzen, dass durch Behandlung des Margarons mit caustischen Alkalien, bei höherer Temperatur, das halbe Atom Kohlensäure, welches es enthält, entzogen, und Paraffin erhalten werden würde. Dieses geschieht auch wirklich, aber nur unvollständig, erstens weil bei niedriger Temperatur das Margaron keine Verbindung mit dem Alkali eingeht, und dann, weil, wenn man das Gemenge erhitzt, die Flüchtigkeit des Margarons dasselbe grösstentheils der Einwirkung der Basis entzieht. Demungeachtet, wenn man Margaron mit dem halben Gewichtstheil caustischen Kalk destillirt, erhält man als Product eine Substanz, deren Schmelzpunkt nur ungefähr bei  $60^{\circ}$  liegt, und deren Charactere sich denen des Paraffin nähern; der Rückstand enthält einen gewissen Antheil kohlensauren Kalk. Ich zweifle nicht, dass durch hinlängliche Wiederholung der Behandlung das Margaron endlich doch in Paraffin umgewandelt wird. Margarinsäure kann also in ihren Elementen durch Kohlensäure plus Doppelkohlenwasserstoff dargestellt werden. Wenn man ihr nun zuerst durch Destillation mit Alkalien  $\frac{2}{3}$  ihrer Kohlen-

\*) In der Abhandlung, welche ich der *Académie des Sciences* vorlegte, bediente ich mich des Namens brenzlicher Margarín-Geist (*esprit pyromargarique*) wegen der analogen Zusammensetzung dieses Körpers und des Essiggeistes; aber nach den richtigen Bemerkungen der Hrn. Thénard und Chevreul, Berichterstatter über meine Arbeit, musste ich dieser Benennung entsagen. Ich nahm nun den Namen Margaron an. Diese Benennung hat den Vortheil, dass man leicht zusammengesetzte Namen daraus bilden kann, und man sich zu gleicher Zeit des Grundstoffs erinnert, aus dem es erzeugt worden ist. Nach dieser



säure entzieht, so wird sie in Margaron umgewandelt; entzieht man ihr endlich durch vollständige Zersetzung das letzte Drittel, so erhält man Paraffin.

*Stearinsäure.*

Nachdem ich die Einwirkung des Kalks auf die Margarinsäure insbesondere untersucht hatte, veranlasste mich die Analogie, dasselbe mit den andern Fettsäuren — mit Stearin- und Oleinsäure vorzunehmen.

Die Stearinsäure wurde auf dieselbe Weise wie die Margarinsäure behandelt, und eine ähnliche, aber weniger schmelzbare und etwas verschieden zusammengesetzte Substanz, war das Product. Nach % besteht sie aus:

Kohlenstoff . .	84,78
Wasserstoff . .	13,77 (C)
Sauerstoff . .	1,45

Nach Chevreul's Analyse sättigt ein Atom Stearinsäure,  $O^5 H^{134} C^{70} 2$ , Atome Basis. Wenn man davon die zur Sättigung der 2 Atome Basis nöthige Quantität Kohlensäure abzieht, welche letztere bei der Destillation der Stearinsäure mit den Alkalien als Carbonate zurückbleiben: so erhält man  $O^5 H^{134} C^{70} = O^4 C^2 + H^{134} C^{68} O$ . Die Zusammensetzung des zweiten Gliedes  $H^{134} C^{68} O$  wäre also nach %:

Kohlenstoff . .	84,738
Wasserstoff . .	13,630
Sauerstoff . .	1,632

welches beinahe ganz der Zusammensetzung von (C) entspricht.

In diesem Falle wäre die Substanz, welche wir *Stearon* heissen, ebenfalls eine Art Aether, ausgedrückt durch  $O H^{134} C^{68}$ . Multipliciren wir dieses durch 5, so erhalten wir  $O^5 H^{670} C^{340} = O^5 H^{134} C^{70} + H^{536} C^{270}$ , d. h. Stearinsäure plus Kohlenwasserstoff. Letzterer ist aber nicht als Doppelkohlenwasserstoff vorhanden. Bezeichnen wir  $H^{67} C^{34}$  mit K, so erhalten wir für das Margaron OK und für das Stearon  $OK^2$ .

Das Stearon besitzt die meisten äussern Charaktere des Margarons.

Wenn man es, durch Krystallisiren in Alkohol, reinigt, so schmilzt es erst bei  $86^\circ$ ; und ist auch weniger löslich in Alkohol und Aether.

Wegen der leichten Brennbarkeit und des hohen Schmelzpunktes, könnten das Stearon und das Margaron leicht das Wachs und andere Brennstoffe bei der Zimmerbeleuchtung ersetzen; sie haben aber den Uebelstand mit der Margarin- und Stearinsäure gemein, dass sie nach dem Schmelzen ausserordentlich dünnflüssig sind.

#### *Oleinsäure.*

Durch gleiche Behandlung der Oleinsäure erhält man ebenfalls als Rückstand kohlensauren Kalk; als Destillationsproduct, gleich beim Anfang der Operation, eine flüssige Substanz, welche nur Spuren von festen Substanzen absetzt. Diese Substanz hat keine sauren Eigenschaften, ist nicht verseifbar, und scheint sich zur Oleinsäure eben so zu verhalten, wie das Margaron und Stearon zur Margarin- und Stearinsäure. Die Schwierigkeit, die Oleinsäure rein darzustellen und das *Oleon* vollkommen von andern flüssigen Destillations-Producten zu befreien, verhinderten mich seine Zusammensetzung und Verhältnisse zur Oleinsäure genau zu untersuchen.

Wenn es aber jetzt schon erlaubt ist, eine Vermuthung über seine Zusammensetzung auszusprechen, so darf man es der Analogie nach als Oleinsäure minus Kohlensäure betrachten, und nimmt man für die Oleinsäure die Formel von Chevreul,  $C^{70} H^{120} O^5$ , an, so erhält man für das *Oleon*  $C^{58} H^{120} O = C^{70} H^{120} O^5 - C^2 O^4$ .

---