

Ueber die
Fettsäuren von der generellen Formel
 $(C^2 H^2)_n O^4$

und ein neues Glied derselben:

Hordeinsäure.



E i n e
zur Erlangung des Magistergrades der Pharmacie
geschriebene

und

mit Genehmigung Einer Hochverordneten medicinischen Facultat
der Kaiserlichen Universität Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmte

Abhandlung

von

Friedrich Beckmann

aus Kurland.



Dorpat, 1855.

Gedruckt bei Schönmanns Wittwe und C. Mattiesen.

U e b e r s i c h t.

Der Druck wird gestattet

mit der Bedingung, dass die gesetzliche Anzahl von Exemplaren der Censurbehörde eingeliefert werde.

Dorpat, am 15. September 1854.

Dr. Bidder,

d. Z. Decan der medicin. Facultät.

Der systematischen Anordnung eines grossen Theil's des in der organischen Chemie enthaltenen mannigfaltigen Materials liegt die Idee der Homologie zu Grunde, eine Idee, die von der Giessener Schule, von *Dumas, Laurent, Gerhardt, Kopp* u. A. ausging, die das Mannigfaltige zu einer organischen Einheit zu verknüpfen strebt, indem sie Körper von analoger Zusammensetzung, von denselben chemischen Functionen, die sich nach ein und demselben Gesetze metamorphosiren, in Gruppen zusammenstellt, wodurch uns die Einsicht in den Inhalt und Umfang unserer Erkenntnisse in dem umfangreichen Gebiete der organischen Chemie erleichtert wird.

Unter den bis jetzt aufgestellten homologen Reihen organischer Verbindungen erwecken die Fettsäuren von der generellen Formel $(C^2 H^2)_n O^4$ das wissenschaftliche Interesse im hohen Grade.

Wir wissen, dass die Ameisensäure und die vor wenigen Jahren von *Brodie* entdeckte Melissinsäure im gegenwärtigen Augenblicke die Endglieder dieser Säurenreihe bilden. Wollten wir die Ameisensäure, bekanntlich eine der einfachsten organischen Säuren, oder die Essigsäure, die älteste organische Säure mit der Melissinsäure, die sich durch ein sehr hohes Atomgewicht auszeichnet, bloss ihren äusseren Eigenschaften nach vergleichen, so wäre kaum ein Grund vorhanden, dieselben in eine Gruppe zusammenzustellen, und dennoch ist durch ein sorgfältiges Studium ihrer chemischen Verhältnisse das gemeinschaftliche Familienband aufgefunden worden, welches sie zu einer Gruppe verbindet, die sich sowohl hinsichtlich der gros-

sen Anzahl ihrer Glieder, als durch die mannigfaltigen Entstehungsweisen der letzteren vor allen übrigen homologen Reihen organischer Substanzen auszeichnet. Abgesehen davon hat das Studium derselben neben dem der Alkohole, der Aetherarten, der Cyan-, Kakodyl-, Benzoylverbindungen, der Alkaloide und der zahlreichen Abkömmlinge des Naphthalins, wesentlich zur Entwicklung unserer theoretischen Ansichten beigetragen, insofern es auf den inneren Zusammenhang dieser Säuren mit einer grossen Anzahl organischer Substanzen leitete, die als Derivate ersterer zu betrachten sind.

Die meisten Säuren, welche durch den Ausdruck $(C^2 H^2)_n O^2$ repräsentirt werden, sind, wie die Mehrzahl der bis jetzt bekannten stickstofffreien Säuren, bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirbar und farblos. Mit Ausnahme der Ameisensäure und Essigsäure haben sie in ihren äusseren Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit den Fetten, aus denen die höheren Glieder derselben durch Verseifung und Zersetzung der erhaltenen Seifen mittelst einer Mineralsäure, gewöhnlich Salzsäure, erhalten worden sind. In der Regel besitzen sie einen höheren Schmelzpunkt, als die entsprechenden Fette¹⁾, von welcher Regel die Laurostearinsäure eine Ausnahme macht. Ihre Löslichkeit im Wasser steht zur Grösse des Aequivalents im umgekehrten Verhältnisse. Dasselbe gilt auch von ihrem Siedepunkt, welcher nach *Kopp* für je $C^2 H^2$ um 18° bis 20° C. zunimmt. Ebenso verhält es sich mit der Dampfdichte. Ferner finden wir, dass die aciden Eigenschaften ebenfalls mit der Höhe des Aequivalents abnehmen, so dass die Basen den höchsten Gliedern dieser Gruppe selbst durch Kohlensäure streitig gemacht werden und daher die in Wasser löslichen Salze derselben (Seifen) durch Wasser leicht zersetzt werden in freies Alkali und saures Salz, eine Eigenschaft, worauf das Reinigen der Wäsche etc. mittelst Seife beruht. Diese leichte Zersetzbarkeit

1) Nach Gottliebs directen Versuchen, welche er mit Stearinsäure u. Margarinsäure angestellt hat, geht hervor, dass Gemische von festen Fettsäuren sich in Bezug auf ihren Schmelzpunkt etwa so verhalten, wie gewisse Metalle, deren Legirungen bei viel niedrigerer Temperatur schmelzen, als die Metalle einzeln für sich.

ist dem Chemiker in manchen Fällen sehr unwillkommen, namentlich da, wo es sich um die Bestimmung des Atomgewichts der fetten Säuren handelt. In diesen Fällen erscheint es zweckmässig, eine alkoholische Lösung der Fettsäure auf ein kohlen-saures Alkali einwirken zu lassen, um ein neutrales Salz zu erhalten.

In Alkohol und noch besser in Aether sind sämmtliche Fettsäuren löslich und können daraus in krystallinischer Form erhalten werden. Ihre alkoholischen oder aetherischen Lösungen röthen mehr oder weniger Lackmus. Alle sind unter geeigneten Umständen verbrennlich, wobei die complicirter zusammengesetzten mit einer hellen, leuchtenden Flamme verbrennen.

Man pflegt diese Säuren wohl auch in, bei gewöhnlicher Temperatur, flüssige und feste, oder in flüchtige und nichtflüchtige einzutheilen. Alle Säuren dieser Gruppe sind flüchtig; die höhern Glieder freilich nur in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Zu den flüchtigen und zugleich flüssigen Fettsäuren gehören diejenigen, deren Siedepunkt zwischen 99 bis 200° liegt. Zu diesen gehören die Ameisensäure, Essigsäure etc. bis zur Caprinsäure (inclusive), welche man weiter in wässrig- und öligflüssige eintheilen kann. Zu den wässrig-flüssigen würden dann die Ameisensäure, Essigsäure und Metacetonsäure gehören, welche sich in allen beliebigen Verhältnissen mit Wasser mischen lassen und sich wie die übrigen flüchtigen Fettsäuren von den nichtflüchtigen durch einen eigenthümlichen scharfen Geruch und brennenden Geschmack unterscheiden, wobei noch zu bemerken ist, dass die Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure, Buttersäure und Baldriansäure keine Fettflecken auf Papier oder Zeug hinterlassen.

Mit allen Basen, d. h. sowohl mit den gewöhnlichen als mit den Halidbasen geben sie neutrale Salze, welche man betrachten kann als Säurehydrate, in welchen das eine Aequivalent basische Wasser durch RO vertreten ist, oder wenn wir uns im Geiste *Davy's* ausdrücken wollen, als Säurehydrate, in welchen 1 H. durch 1 Aeq. R ausgetauscht ist.

Von den Verbindungen der festen Fettsäuren mit Basen sind blos die neutralen Alkalisalze in Wasser und auch in Alkohol löslich und werden, wie wir schon anführten, in

ihren wässerigen Lösungen durch viel Wasser unter partieller Zersetzung in Form weisser Flocken als saure Salze ausgeschieden. Die flüssigen Fettsäuren dagegen geben mit den meisten Basen in Wasser lösliche Salze, aber ihre Löslichkeit nimmt ebenfalls ab in dem Verhältnisse, in welchem ihr Gehalt an $C^2 H^2$ steigt, wie wir dies von den Säuren selbst schon anführten. Namentlich hat *Redtenbacher* diese Löslichkeitsverhältnisse bei den Barytsalzen beobachtet ²⁾.

Wichtig ist für analytische Zwecke das Verhalten der ameisensauren Salze gegen Alkohol, in welchem sie unlöslich sind, während die ihnen sehr nahe stehenden essigsäuren Salze sich darin lösen. Ferner ist bemerkenswerth, dass von den neutralen essigsäuren Salzen die Wolfram- und Molybdänoxydverbindungen in Wasser unlöslich, das Hg_2O - und das Silberoxydsalz schwer löslich sind.

Basische Salze sind unter den festen Fettsäuren keine bekannt; von den flüssigen giebt es nur die Ameisen- und Essigsäure, die basische Salze bilden. Dahin gehören: Formal, Acetal, ferner einige Verbindungen der Essigsäure mit Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, Thonerde, ferner basisch-essigsäures Bleioxyd-Kali = $4 (KO, C^2 H^3 O^3) + 2 (3 PbO, C^2 H^3 O^3)$ von *Taddei* ³⁾ und das essigsäure Ammoniumoxyd-Quecksilberoxyd = $NH^4 O, HgO, C^2 H^3 O^3$ ⁴⁾. Von sauren Salzen kennen wir ebenfalls nur sehr wenige: so das saure essigsäure Kali = $KO, A^2 + 6 Aq.$ von Dr. *Thomson* ⁵⁾ und das saure essigsäure Zinkoxyd von *Völkel* ⁶⁾. Aethersäuren und Aminsäuren hat man bis jetzt nicht erhalten.

Von gepaarten Verbindungen aus der von uns mehrmals genannten Säurenreihe sind mit Sicherheit bekannt die Essigschwefelsäure von *Melsens* ⁷⁾ und die Margarinschwefelsäure, welche *Fremy* näher untersuchte ⁸⁾. Ferner

sind von *Gerhardt* unter mehreren anderen wasserfreien Doppelsäuren dargestellt worden: Essigsäure Cuminsäure, baldriansäure Benzoesäure und essigsäure Sarcocollinsäure ⁹⁾. Auch ist es von der Ameisensäure sehr wahrscheinlich, dass sie sich in mehreren organischen Körpern in copulirter Verbindungsform vorfindet, so z. B. in der mit der Ansy- und Gautheriasäure isomeren Mandelsäure, in den ihr in genetischer Beziehung sehr nahe stehenden Säuren der Bernsteinsäuregruppe und in anderen organischen Atomcomplexen. Endlich sind in den S- und Ph haltigen Fetten wahrscheinlich gepaarte Fettsäuren enthalten.

Wir wollen nun alle bis jetzt bekannten Glieder aus der Reihe $(C^2 H^2)_n O^4$ in nachstehender Tabelle übersichtlich zusammenstellen und uns dann, ehe wir zu ihren Zersetzungsweisen übergehen, die Anschauungsweisen der Chemiker über ihre Constitution kurz vorführen.

9) Vierteljahresschrift für pract. Pharm. von Dr. Wittstein. B. III. H. 4. S. 546.

2) Liebig's Ann. der Ch. u. Ph. LIX. S. 50.

3) Raccolta fisico-chemica italiana II. p. 562, u. in Chem. Gaz. 1848. p. 174.

4) Zeitschrift für Pharmac. 1852. pag. 2.

5) Sys. of Chem. II. pag. 431.

6) L. Ann. d. Ch. u. Ph. XXXIV pag. 221.

7) Jour. f. pr. Ch. XXXII. pag. 71.

8) Annal. de Ch. et de Ph. LXV. pag. 113.

Tabelle der Kohlenwasserstoffsäuren nach der Formel $\text{HO}, (\text{C}^{2n}\text{H}^{2n-1})\text{O}^3$.

Namen.	Formel.	Formel nach Kolbes neuester Anschauungs- weise.	Spec. Gew.	Dampf- dichte.	Siede- punkt.	Schmelz- punkt.	Erstarrungs- punkt.	Entdecker.	Jahr-Ent- deckung.	L i t e r a t u r.
Ameisensäure	$\text{HO}, \text{C}^1\text{H}^1\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{H})^1\text{C}^2, \text{O}^3$	1,235	2,13	98,5° C.	1°	- 1°	Suersen und Gehlen	1805	Gehl. N. allg. Journ. IV. 3.
Essigsäure	$\text{HO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^2\text{H}^3)^1\text{C}^2, \text{O}^3$	1,063	2,17	114-120°	16°	unter 16°	In concentrirter Form erst seit d. 15. Jahrhundert durch die beiden Holland bekannt geworden. Der concentrirteste, Eisessig, wurde zuerst von Lowitz dargestellt.	1789	Crell's chemische Annal. II. pag. 384.
Propionsäure	$\text{HO}, \text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^3\text{H}^5)^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	140°	?	noch nicht unter - 20°	Gottlieb	1844	L. Ann. der Ch. u. Ph. LII. 121.
Buttersäure	$\text{HO}, \text{C}^4\text{H}^7\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^4\text{H}^7)^1\text{C}^2, \text{O}^3$	0,98862	3,3	157°	?	noch nicht unter - 20°	Chevreul	1818	Ann. de Ch. et de Ph. XXIII. 16.
Baldriansäure	$\text{HO}, \text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^5\text{H}^9)^1\text{C}^2, \text{O}^3$	0,94	3,67	175°	?	noch nicht unter - 9°	derselbe	1818	Ann. Ch. et de Phys. XXIII. pag. 22.
Capronsäure	$\text{HO}, \text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{10}\text{H}^{11})^1\text{C}^2, \text{O}^3$	0,922 b. 26°	4,005	198°	?	noch nicht unter - 17°	derselbe	1818	Ann. Ch. et de Phys. XXIII. pag. 22.
Oenanthylsäure	$\text{HO}, \text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{12}\text{H}^{13})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	148°	?	12°	Laurent	1837	Ann. Ch. et de Phys. Bd. 66. pg. 154.
Caprylsäure	$\text{HO}, \text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{14}\text{H}^{15})^1\text{C}^2, \text{O}^3$	0,911	4,97	236-238°	14°	?	Lerch	1844	L. Ann. der Ch. u. Ph. LIX. 224.
Pelargonsäure	$\text{HO}, \text{C}^{18}\text{H}^{17}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{16}\text{H}^{17})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	260°	10°	27°	Redtenbacher	1846	L. Ann. der Ch. u. Ph. LIX. 52.
Caprinsäure	$\text{HO}, \text{C}^{20}\text{H}^{19}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{18}\text{H}^{19})^1\text{C}^2, \text{O}^3$	0,9103 b. 18°	?	?	30°	?	Chevreul	1818	Ann. de Ch. et de Phys. XXIII. 16.
Ricinstearinsäure od. Margaritinsäure	$\text{HO}, \text{C}^{22}\text{H}^{21}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{20}\text{H}^{21})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	130°	?	Bussy und Lecanu	1827	Journ. de Pharm. XIII. 57.
Laurostearinsäure	$\text{HO}, \text{C}^{24}\text{H}^{23}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{22}\text{H}^{23})^1\text{C}^2, \text{O}^3$	0,883 b. 20°	?	?	42-43°	?	Marsson	1847	L. Ann. der Ch. u. Pharm. LXI. 329.
Cocinsäure	$\text{HO}, \text{C}^{26}\text{H}^{25}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{24}\text{H}^{25})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	35°	?	Bromeis	1840	L. Ann. d. Ch. u. Ph. XXXV. 277.
Myristinsäure	$\text{HO}, \text{C}^{28}\text{H}^{27}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{26}\text{H}^{27})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	48-49°	?	Playfair	1841	L. Ann. d. Ch. u. Ph. XXXVII. 152.
Stillistearinsäure	$\text{HO}, \text{C}^{30}\text{H}^{29}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{28}\text{H}^{29})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	über 300°	61-62°	?	Bork	1850	Erdm. Journ. Bd. 49. pag. 395.
Behenmargarinsäure	$\text{HO}, \text{C}^{30}\text{H}^{29}\text{O}^3$?	?	?	?	52 u. 53°	?	Walter	1846	L. Ann. der Ch. u. Ph. LX. 58.
Palmitonsäure	$\text{HO}, \text{C}^{31}\text{H}^{30}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{29}\text{H}^{30})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	52,5-53°	51°	Schwarz	1846	Compt. rend. XXII. 1143.
Cetylsäure	$\text{HO}, \text{C}^{32}\text{H}^{31}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{30}\text{H}^{31})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	57°	58°	Dumas und Stass	1840	Journ. de Pharm. XXVI. 757.
Palmitinsäure						60°				
Bogsäfte	$\text{HO}, \text{C}^{33}\text{H}^{32}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{31}\text{H}^{32})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	54°	51°	Luck	1845	L. Ann. d. Ch. u. Ph. LIV. 125.
Margarinsäure 10)	$\text{HO}, \text{C}^{34}\text{H}^{33}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{32}\text{H}^{33})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	60°	?	Chevreul	1823	Ann. de Ch. et de Ph. LXXXVIII. 225.
Kokkeltalgensäure	$\text{HO}, \text{C}^{35}\text{H}^{34}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{33}\text{H}^{34})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	68°	?	Francis	1842	L. Ann. der Ch. u. Ph. XLII. 254.
Bassiasäure	$\text{HO}, \text{C}^{36}\text{H}^{35}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{34}\text{H}^{35})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	70,5°	?	Hardwick	1849	L. Ann. der Ch. u. Ph. LXII. 268.
Balensäure	$\text{HO}, \text{C}^{38}\text{H}^{37}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{36}\text{H}^{37})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	?	?			Gregory - Gerding's organ. Chemie.
Behenstearinsäure	$\text{HO}, \text{C}^{44}\text{H}^{43}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{42}\text{H}^{43})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	76°	72°	Völkel	1846	Scheikundige Onderzoekingen. 3. Deel. 5. Stuk. pag. 545.
Cerotinsäure	$\text{HO}, \text{C}^{54}\text{H}^{53}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{52}\text{H}^{53})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	79-80°	?	Brodie	1848	Chem. Gaz. pag. 225.
Melissinsäure	$\text{HO}, \text{C}^{60}\text{H}^{59}\text{O}^3$	$\text{HO}, (\text{C}^{58}\text{H}^{59})^1\text{C}^2, \text{O}^3$?	?	?	88-90°	?	derselbe	1849	L. Ann. der Ch. u. Ph. LXXI, 144.

10) Margarinsäure ist nach Heintz ein Gemeng aus etwa 1 Theil Stearinsäure und 9-10 Theilen Palmitinsäure. Journ. f. pr. Ch. LVII. pag. 300.

Rationelle Zusammensetzung der Säuren, welche in die Formel $(C^2 H^2)_n O^4$ bis jetzt eingereiht sind.

Dumas betrachtet die in Rede stehenden Säuren im Hydratzustande als Verbindungen von 4 Aeq. O mit den dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoffen, daher diese Säuren wohl auch Kohlenwasserstoffsäuren genannt werden. Diese Anschauungsweise ist in der Formel $(C^2 H^2)_n O^4$ ausgedrückt.

Folgen wir der Acetyltheorie, so hätten wir den bekannten Dumaschen Ausdruck in folgender Weise zu formuliren: $HO_1 (C^2 H^{2-1})_n O^3$ und betrachten dann den in der Klammer eingeschlossenen $(C^2 H^{2-1})_n$ als den allgemeinen Ausdruck für die primären Radicale derselben, die man sich aus den correspondirenden Alkoholradicalen durch Elimination von 2 Aeq. H. entstanden denkt. Isolirt ist bis jetzt keins von ihnen, so dass für ihre Existenz nur Analogiegründe sprechen. Das Aequivalent dieser Radicale ist wie das der Alkoholradicale durch zwei Vol. repräsentirt, wornach sich denn ihr sp. Gewicht in Gasform leicht berechnen lässt. Ebenso betragen ihre Sauerstoff- und Schwefelverbindungen im Gaszustande 2 Vol., dagegen ihre Haloidverbindungen und Oxyhydrate (Aldehyde) 4 Vol.

Hinsichtlich der Verbindungsfähigkeit dieser Radicale hätten wir anzuführen, dass es ausser den Säuren, den höchsten Oxydationsstufen der hypothetischen Radicale, einige Verbindungen derselben giebt, die weniger O enthalten, nämlich 2 und 1 Aeq. O. Erstere werden mit dem Worte Säure, dem man den Namen des Radicals mit der Endsilbe „ige“ in adjectivischer Form voraussetzt, bezeichnet. Letztere sind nur im Hydratzustande bekannt und Aldehyde $(C^2 H^2)_n O^2$ benannt worden, ein Name, mit dem *Liebig* das von ihm entdeckte Acetaldehyd belegte. Ferner ist noch hinzuzufügen, dass die Radicale, die auf den niederen Stufen der Zusammensetzung stehen, auch mit den Salzbildern und dem Schwefel den Sauerstoffverbindungen correspondirende Verbindungen geben z. B. Chloro-, Bromo-,

Jodo- und Sulfoform. Auch sind Verbindungen bekannt, die sich als oxy- und bioxychloride jener Radicale betrachten lassen.

Wird der Wasserstoff in den primären Radicalen durch Salzbilder substituirt, so entstehen sogenannte secundäre Radicale, welche sich in denselben Atomverhältnissen mit Sauerstoff, den Salzbildern und S verbinden, wie die primären.

Eine dritte Anschauungsweise über die Constitution der fetten Säuren rührt von *Berselius* her. *Berselius* sprach nämlich die Meinung aus, dass die Essigsäure und die Chloressigsäure gepaarte Oxalsäuren seien, deren eine Methyl, die andere Kohlensesquichlorid als Paarling enthalte und dass die Umwandlung der Essigsäure durch Chlor in Chloressigsäure lediglich auf einer Metamorphose des Paarlings beruhe, bei welcher die Oxalsäure selbst ungeändert bleibe. Zu dieser Ansicht wurde *Berselius*, der die Unveränderlichkeit der Radicale durch Salzbilder *Dumas* gegenüber vertheidigte, in Folge der von *Dumas* entdeckten Metamorphose der Essigsäure durch Chlor geleitet. *Kolbe* und *Frankland* suchten nun jene Hypothese auf experimentellem Wege zu begründen. Nach dieser Anschauungsweise sind die hypothetischen Radicale, die wir vorhin besprachen, gänzlich entbehrlich, und wir gewinnen in ihr zugleich eine Erweiterung unserer Begriffe über die Functionen der organischen Radicale, indem sich nach *Kolbe* nun jene Säuren als gepaarte Oxalsäuren betrachten lassen, in welchen die homologen Radicale theils bekannter, theils unbekannter Glieder aus der Alkoholreihe auftreten. Nur in der Ameisensäure wäre der Paarling H, der, wie wir wissen, in mehren Beziehungen mit den Alkoholradicalen übereinstimmt und somit als ein entsprechendes Glied derselben sehr wohl die Stelle eines Alkoholradicals vertreten kann. Diese von *Kolbe* ausführlich entwickelte, freilich noch nicht hinreichend argumentirte Anschauungsweise der Fettsäuren gewährt ihren chemischen Verhältnissen eine durchaus befriedigendere Interpretation, als die Acetyltheorie. Zu Gunsten dieser Hypothese spricht das Verhalten von Kalium gegen die Nitrile der fetten Säuren, sowie die Abscheidung der Alkoholradicale durch *Kolbe* aus einigen

jener Säuren mittelst Elektrolyse, während *Frankland* dieselben auf einem anderen Wege erhalten hat. Endlich erlitt die vorige Hypothese über die Constitution der fetten Säuren durch *Kolbe* eine Modification, die wir hier kurz andeuten wollen. *Kolbe* legt jenen Säuren Körper zu Grunde, die er sich als gepaarte Verbindungen aus den Alkoholradicalen mit einem Doppelatom C denkt, die dann mit 3 At. O die bekannten Säuren bilden ¹¹⁾.

Zersetzungsweisen der in Rede stehenden Säuren.

Keine von den in der Tabelle aufgeführten Säuren erleidet im reinen Zustande, bei gewöhnlicher Temperatur, eine chemische Veränderung; setzt man sie aber höhern Temperaturgraden bei hinreichendem Sauerstoffzutritte aus, so verbrennen sie zu Kohlensäure und Wasser, wie alle Nfreien organischen Substanzen und zwar mit einer hellleuchtenden Flamme. Unterwirft man dagegen die nicht flüchtigen Glieder einer trockenen Destillation oder leitet man die Dämpfe der flüchtigen durch glühende Röhren, oder werden sie mit Alkalien gemengt erhitzt, so liefern alle, mit Ausnahme der Ameisensäure, die ganz einfach in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt, neben diesen rein anorganischen Verbindungen auch flüchtige organische Körper, nämlich die Homologen des Sumpf- und ölbildenden Gases; ferner Aldehydarten und Ketone = $(C^2 H^2)_n O^2$ ¹²⁾. Wir wollen die hier aufgezählten Zersetzungsproducte kurz besprechen.

Die Reihe der Kohlenwasserstoffe, als deren Repräsen-

11) L. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXV. pag. 216. Dieselbe Anschauungsweise übertrug *Kolbe* auch auf die Glieder der Benzoesäurereihe, indem er auch in diesen Säuren ein radical annimmt, gepaart aus 2 At. C mit einem Kohlenwasserstoff = $C^n H^n - 7$.

12) Chancel über Valeral = $C^{10} H^{10} O^2$ und Valeron = $C^{18} H^{18} O^2$ = $C^{10} H^{10} O^2 + C^8 H^8$. Compt. rend. T. XXI. pag. 905. Ferner Guckelberger ^{Butyren} über Caprylaldehyd und Caprylon in L. Ann. LXIX. pag. 201 bis 206.

tant der Methylwasserstoff gilt, den man seit lange Sumpfgas zu nennen pflegt, ist sparsam vertreten, denn ausser dem Aethyl- und Amylwasserstoff, die von *Frankland* bei der Isolirung der betreffenden Alkoholradicale als secundäre Zersetzungsproducte erhalten wurden, sind bis jetzt keine dem Sumpfgase angehörigen Glieder bekannt, und man kennt für dieselben keine andere Bildungsquellen, als die erwähnten, während das Sumpfgas, das in grössern Mengen in Sümpfen und Steinkohlenlagern sich findet, ausserordentlich häufig als Zersetzungsproduct organischer Körper auftritt. *A. Cahours* glaubte die dem Sumpfgase Homologen durch eine ähnliche Behandlung der Säuren $(C^2 H^2)_n O^4$ zu erhalten, wie *Persoz* das Sumpfgas aus der Essigsäure durch Destillation derselben mit überschüssigen Basen erhielt. Die von ihm angestellten Versuche führten ihn indess zu dem Schlusse, dass die dem Grubengase entsprechenden höhern Glieder bei der Temperatur, bei der die Zersetzung der Säuren stattfindet, nicht mehr die gehörige Stabilität besitzen und in Grubengas, Wasserstoff und in die Kohlenwasserstoffe der Reihe $C^n H^n$ zerfallen. Auch *Regnault* und *Hoffmann* haben Untersuchungen in dieser Richtung angestellt und sind zu ähnlichen Resultaten gelangt.

Die wenigen Glieder dieser Gruppe sind indifferente, in Wasser sehr wenig lösliche, brennbare Gasarten.

Weit reicher an Gliedern ist die Gruppe von Kohlenwasserstoffen, an deren Spitze das seit 1795 durch die holländischen Chemiker *Deimann*, *Päts*, *van Troostvyk*, *Bondt* und *Lauvrenburgh* ¹³⁾ genauer bekannt gewordene ölbildende Gas (Elayl) steht, welches in der theoretischen Chemie eine wichtige Rolle gespielt hat. Diese Gruppe ist besser vertreten, als die der Alkohole, die als die hauptsächlichsten, aber nicht als die einzigen Quellen derselben zu betrachten sind. Sie laufen den Alkoholen, wie den Säuren $(C^2 H^2)_n O^4$ parallel, ihre Anzahl ist jedoch geringer, als die der letztern. Bis jetzt sind folgende Glieder dieser Reihe bekannt:

13) Crelle's chem. Ann. 1795. II. p. 195, 310 und 430.

Ob das Eupion und Paraffin auch hierher gehören, ist nicht ausgemacht; wahrscheinlich sind sie Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe von hohem Atomgewichte. Es sind indifferente, farblose, in Wasser sehr wenig lösliche, theils gasförmige, theils flüssige, mit heller Flamme verbrennende Substanzen. Durch 4 Vol. ist das Aeq. derselben ausgedrückt. Ihr gemeinschaftlicher Character liegt darin, dass sie sich mit 2 Aeq. Chlor und Brom zu ölarartigen Flüssigkeiten vereinigen und durch rauchende Schwefelsäure absorbirt werden, wodurch sie sich von allen anderen Kohlenwasserstoffen unterscheiden.

Mit der Entdeckung des Acetaldehyds durch Elimination von 2 Aeq. H aus dem Aethylalkohol eröffnete *Liebig* im Jahre 1835 die interessante Gruppe der Aldehyde. Es sind meist farblose, flüchtige Körper, ausgezeichnet durch eine ausserordentlich grosse Neigung zur höheren Oxydation, wobei sie in die correspondirenden Säuren übergehen. Ferner besitzen sie die merkwürdige Eigenschaft in polymere Körper überzugehen, selbst in dem Falle, wenn sie in luftleeren Gefässen aufbewahrt werden. Auch sind als charakteristische Merkmale dieser Gruppe anzuführen ihre Veränderungen durch ätzende Alkalien, wodurch sie braun gefärbt und verharzt werden. Mit Ammoniak bilden sie kristallinische Verbindungen, die sich noch weiter mit Säuren verbinden können. Unter letzteren ist bemerkenswerth das mit dem Taurin isomere saure schwefligsaure Aldehydammoniak, = $(C^4 H^4 O^2 + NH^3) + 2 SO^2$ desseu Isomerie mit dem Taurin von *Redtenbacher* nachgewiesen wurde¹⁸⁾.

Sämptliche bis jetzt bekannten Aldehyde sind, mit Ausnahme des von *Gerhardt* im Oleum Rutae entdeckten Caprinsäurealdehyd's bloß auf dem Wege der Kunst erhalten worden. Man kennt folgende:

18) L. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXV. pag. 37.

Obbildendes Gas und die mit demselben homologen Kohlenwasserstoffe.

Nameth.	Formel.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.	Dampfdichte.	Spec. Gew.	Entdecker.	Jahr der Entdeckg.	Literatur.
Methylen	C ² H ²	gasförmig	?	0,485	?	Dumas und Peligot	1835	Ann. de Ch. et de Ph. LVIII. 28.
Ethyl	C ⁴ H ⁴	gasförmig	?	0,9722	0,9722	die eben genannten	1795	Crolls chem. Ann. p. 195, 310 und 430.
Propylen	C ⁶ H ⁶	gasförmig	?	?	?	Reynolds	1850	Reynolds Ann. d. Ch. u. Ph. LXXI. S. 119 und LXXVII. S. 114.
Valylen	C ⁸ H ⁸	0°	?	1,993	0,627 bei 18°	Faraday	1825	Phil. Transaction. 440.
Amylen	C ¹⁰ H ¹⁰	30°	?	2,68	?	Balard	1841	Ann. de Ch. et de Ph. LXXV. 193 ¹⁹⁾ .
Olefen	C ¹² H ¹²	55° breh. 48°	?	2,87-3,02	?	Fremy	1837	Ann. de Ch. et de Ph. LXV. 113 ¹⁹⁾ .
Elaen	C ¹⁶ H ¹⁶	100°	?	4,488	?	Fremy	1837	ibid.
Caprylen	C ¹⁶ H ¹⁶	108°	?	3,95	0,768	Calours	1850	Compt. rend. XXXI. 241.
Paramylen	C ²⁰ H ²⁰	160°	?	4,9	?	Balard	1841	Ann. de Ch. et de Ph. XLII. 330.
Ceten	C ²⁷ H ³²	275°	?	8,007	?	Dumas und Peligot	1836	Jour. f. pr. Ch. V. 215 ¹⁹⁾ .
Metamylen	C ⁴⁰ H ⁴⁰	160 u. 300°	?	9,8	?	Balard	1841	Ann. de Ch. et de Ph. XII. 330.
Cereten	C ⁵⁴ H ⁵⁴	?	57°	?	?	Balard	1841	Ann. de Ch. et de Ph. XII. 330.
Methen	C ⁶⁰ H ⁶⁰	?	?	?	?	Brodie	1848	L. Ann. der Ch. und Ph. LXVII. 211.
Eupion	?	470°	?	?	?	Brodie	1849	L. Ann. der Ch. und Ph. LXXI. 144.
Paraffin	?	?	44°	?	0,655 bei 20° — 20°	Reichenbach	1831	Schweizer. Jour. LXII. 129 u. LXVI. 318 ¹⁷⁾ .
					0,870	Reichenbach	1830	Schweizer. Jour. LIX. 416 u. LXI. 273.

14) Journ. f. pr. Ch. XVII. 213 und XXII. 171.
15) Journ. f. pr. Ch. XII. 405.

16) Journ. f. pr. Ch. V. 215, VII. 449, IX. 285.
17) Pogg. Ann. XXXVI. 417, XXXVIII. 163, u. XL. 94.

Das Aceton ist der Typus der sogenannten Ketone, die als Destillationsproducte mehrerer organischsaurer Baryt- und Kalksalze auftreten. Es sind mit Ausnahme des krystallisirenden Margarons, Laurostearons, Cocinons Myristons und Aethalons dünnflüssige, oder ölige, auf dem Wasser schwimmende, indifferente flüchtige Flüssigkeiten. Von den hierher gehörenden Ketonen kennen wir folgende:

Aldehyde der Fettsäuren.

Namen.	Formel.	Spec. Gew.	Dampf-dichte.	Siedepunkt.	Entdecker.	Jahr der Entdeckung.	Literatur.
Acetaldehyd	C ² H ⁴ O ²	0,790	1,532	21,8° C.	Liebig	1835	L. Ann. der Ch. u. Ph. XIV. 133.
Aldehyd d. Mel- acetonsäure	C ⁶ H ⁶ O ²	0,79	2,11	55—60°	Guckelberger	1847	L. Ann. d. Ch. u. Ph. LXIV. 39.
Butyraldehyd	C ⁸ H ⁸ O ²	0,8	?	68—73°	Guckelberger	1847	L. Ann. der Ch. u. Ph. LXIV. 52.
Butyral	C ⁸ H ⁸ O ²	0,821	2,61	95°	Chanceel	1844	Compt. rend. XIX. 1440.
Valeral	C ¹⁰ H ¹⁰ O ²	0,820	2,93	100°	Dumas und Stass	1840	Ann. de Ch. et de Ph. LXXXIII. 145.
Capraldehyd	C ¹⁴ H ¹⁴ O ²	?	5,83	233°	Gerhardt	1848	Ann. de Ch. et de Ph. XXIV. 1112.
Oenanthal	C ²⁰ H ²⁰ O ²	0,8271	4,100	155—158°	Bussy	1845	Journ. de Pharm. VIII. 321.

Weiter steigt die Reihe der Ketone nach den bisherigen Erfahrungen nicht.

Indem *Chancel* annimmt, dass das Aequivalent der Ketone nicht 2, sondern 4 Vol. einnimmt, verdoppelt er die von mehreren Chemikern angenommenen Formeln der Ketone und betrachtet sie als Verbindungen von 1 Aeq. des Aldehyds der zugehörigen Säure mit 1 Aeq. eines Kohlenwasserstoffs nach der Formel $C^n H^n$, welches auf der nächst niederen Stufe der organischen Verbindung steht. Er stützt seine Ansicht auf das Verhalten des Acetons gegen Oxydationsmittel, indem ersteres durch Chromsäure in Ameisensäure und Essigsäure zerfällt. In der obigen Tabelle sind die Ketone mit ihren empirischen Formeln nach *Chancel's* Betrachtungsweise verzeichnet.

Endlich möchten wir noch anführen, dass die Ketone nicht bloß durch trockene Destillation der fettsauren Baryt- und Kalksalze, sondern einige auch durch Destillation von Zucker mit ätzenden Alkalien erhalten werden, namentlich hat *Fremy* ²²⁾ das Aceton und Propion auf diese Weise erhalten, was von *Gottlieb*, der das Aceton durch Chromsäure in Essigsäure und das Metaceton in Metacetonsäure verwandelte, bestätigt wurde.

Gehen wir weiter zu den Zersetzungsproducten der Fettsäuren, so werden wir noch auf einige interessante Abkömmlinge derselben stossen. Zunächst sind von grossem Interesse die durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlenwasserstoffsäuren erzeugten stickstoffhaltigen Verbindungen, die den Stickstoff, je nach den Umständen, bald in Form von Ammoniak, bald in Form von Amid oder in Form von Cyan enthalten ²³⁾. So entdeckte *Boullay* ²⁴⁾, dass sich nach längerer Einwirkung von Ammoniak auf Baumöl Margaramid = $C^{34} H^{33} O_2$ Ad. bildet. Aus einem Versuche von *Pelouse* ²⁵⁾ wissen wir, dass ameisensaures Ammoniak bei 140° in Wasser und Blausäure (Nitril der Ameisensäure) verwandelt wird.

22) Ann. de Chem. et de Pharm. LIV. pag. 5.

23) Imide geben die Fettsäuren nicht.

24) Journ. f. pr. Ch. XXXII. 223. aus Compt. rend. XVII. Nr. 26, den 26. December 1843.

25) L. Ann. der Ch. und Ph. II.

K e t o n e d e r F e t t s ä u r e n .

Namen.	Formel.	Spec. Gew.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.	Erstarrungspkt.	Dampfdichte.	Entdecker.	Jahr d. Entdeckung.	L i t e r a t u r .
Aceton	$C^2 H^2 O^2$	0,7921	55,6°	?	?	2,01	Von Becher bemerkt von Liebig u. A. untersucht	1825	Schweigg. Journ. XL. 348 1°).
Metaceton	$C^{10} H^{10} O^2$?	84° Fremy 100° Morley	?	?	?	Fremy	1835	Ann. de Ch. et de Ph. LIX. 520).
Bulylon	$C^{14} H^{14} O^2$	0,83	144°	?	?	4,0	Chancel	1845	Ann. de Ch. et de Ph. Trois Séc. XII. 146.
Valeron	$C^{18} H^{18} O^2$?	unter 100°	?	?	?	Loewig	1837	Pogg. Ann. XLII. 412.
Capron	$C^{22} H^{22} O^2$	leichter als Wasser	165°	?	?	?	Brazier u. Goss-leth	1837	L. Ann. der Ch. u. Ph. LXXV. 249.
Caprylon	$C^{26} H^{26} O^2$	1,0,89 u. 1	178°	40°	38°	?	Guuckelberger	1830	L. Ann. der Ch. u. Ph. LXIX. 201.
Cocionon	$C^{34} H^{34} O^2$?	?	58°	?	?	Deids	1850	Pogg. Ann. LXXXVI. 587.
Laurostearon	$C^{46} H^{46} O^2$?	?	66°	?	?	Overbeck	1850	Pogg. Ann. LXXXVI. 593.
Myriston	$C^{50} H^{50} O^2$?	?	75°	?	?	Overbeck	1850	Pogg. Ann. LXXXVI. 591.
Aethalon	$C^{54} H^{54} O^2$?	?	?	?	?	Piria	1852	Compt. rend. XXXIV. 140.
Margaron	$C^{58} H^{58} O^2$?	?	77°	?	?	Bussy	1834	Ann. de Ch. et de Ph. LIII. 398 21).

19) L. Ann. der Ch. und Ph. I. 182. und Journ. f. pr. Ch. XXVI. 77 und 189, XXIX. 371.

20) Journ. f. pr. Ch. V. 347 und XXXII. 362.

21) Nach Redenbacher und Varentzapp ist die Formel $C^{33} H^{33} O$ oder verdoppelt $C^{66} H^{66} O^2$. Ann. de Ch. et de Ph. XXXV. 46 u. 65.

Dem Margaramid entsprechende Verbindungen sind aus mehren Säuren dieser Gruppe von verschiedenen Chemikern auf einem anderen, von *Liebig* zuerst angegebenen, Wege erhalten worden, nämlich durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf die Aetherverbindungen der betreffenden Säuren; eine Bildungsweise, welche *Liebig* zuerst in der Bildung des Oxamids aus oxalsaurem Aethylxyde kennen lehrte. Dies ist zugleich die einzige bis jetzt bekannte Bildungsweise der Amide dieser Säurenreihe (ausgenommen die des Margaramids von *Boullay*), während die Amide anderer Säuren theils durch Erhitzen ihrer Ammoniaksalze, wie dies zuerst *Dumas* gelehrt, theils aus den Säuren entsprechenden Chloriden mit Ammoniak erhalten werden können.

Die Amide dieser Gruppe sind sämmtlich neutral, farblos, krystallisir- und sublimirbar, in Wasser und Alkohol löslich und unterscheiden sich von den Amidn der meisten anderen Säuren z. B. dem Benzamid und Cuminamid dadurch, dass sie bei der Behandlung mit Kalium Cyankalium und einen Kohlenwasserstoff liefern. In Gegenwart von Wasser lassen sich die ursprünglichen Säuren bei etwas erhöhter Temperatur unter Einfluss von Alkalien oder Säuren regeneriren, wie wir dies auch von den meisten übrigen Amidn wissen. Auch dürfen wir bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass *Piria* die Chemiker mit einem sehr wichtigen Umbildungsmittel der Amide in die ursprünglichen Säuren bekannt gemacht hat, mit einem Oxydationsmittel, welches zu interessanten Aufschlüssen bereits geführt hat und von welchem zu erwarten steht, dass es die Chemie mit bemerkenswerthen Kunstzeugnissen bereichern werde. *Piria* erhielt nämlich bei der Behandlung von Oxamid, Butyramid Succinamid mit salpetriger Säure die entsprechenden Säuren unter Entwicklung von Stickstoff, ermittelte darauf mit Hilfe dieses Reagens die Constitution des Asparagins und der Asparaginsäure, worauf sich die Bildungsweise der Bernsteinsäure aus Asparagin nach *Dessaigues* ²⁶⁾ leicht erklären liess. Später fand *Strecker* ²⁷⁾, dass Hippursäure,

Glycocoll und Leucin gegen salpetrige Säure ein analoges Verhalten zeigen, wobei er aus den beiden letzteren Körpern die homologe Säurenreihe $C^n H^n O^6$ entdeckte, die mit den Säuren $(C^2 H^2)_n O^4$ einen gewissen Parallelismus bilden.

Es lassen sich also durch Einwirkung von wässrigen Alkalien, oder Säuren, wie auch durch salpetrige Säure auf die Amide die entsprechenden Säuren wiedererzeugen, wodurch die Amide als solche zu erkennen sind. Wir stellen dieselben in nachstehender Tabelle zusammen:

Amide der Fettsäuren.

Nameh.	Formel.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Entdecker.	Jahrd. Entdeckung.	Literatur.
Acetamid	$C^4 H^5 O^2 \overset{\curvearrowright}{NH^2}$	35°	221°	Dumas, Leblanc, Malaguti	1847	Compt. rend. XXV. 656.
Metacetamid	$C^6 H^5 O^2 \overset{\curvearrowright}{NH^2}$?	?	Dieselben	1847	Compt. rend. XXV. 656.
Butyramid	$C^8 H^7 O^2 \overset{\curvearrowright}{NH^2}$	110°	?	Chancel	1843	Compt. rend. XVIII. 949.
Valeramid	$C^{10} H^9 O^2 \overset{\curvearrowright}{NH^2}$	über 100°	?	Dumas, Leblanc, Malaguti	1847	Compt. rend. XXV. 656.
Capramid	$C^{12} H^{11} O^2 \overset{\curvearrowright}{NH^2}$	unter 100°	?	Rovney	1851	L. Ann. d. Ch. u. Ph. LXXIX. 243.
Margaramid	$C^{14} H^{13} O^2 \overset{\curvearrowright}{NH^2}$	60°	?	Boullay	1843	Compt. rend. XVII. Decbr. 1843.

26) L. Ann. der Ch. und Ph. LXXI. pag. 102.

27) L. Ann. der Ch. und Ph. LXVIII. pag. 55.

Erhitzt man die Ammoniaksalze oder die Amide der Kohlenwasserstoffsäuren für sich. z. B. das Ameisensäure Ammoniak, oder nach der von *Dumas* zuerst angegebenen Entwässerungsmethode mit wasserfreier Phosphorsäure, oder leitet man die Dämpfe der Amide über glühendes Barythydrat, wie dies zuerst von *Laurent* und *Chancel* ²⁸⁾ mit dem Butyramid und Valeramid ausgeführt wurde, so werden flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeiten von eigenthümlichen Geruch erhalten, die man Nitrile benannt hat, und die man sich, wie der Name schon andeutet, als Verbindungen von Stickstoff mit den Säureradicalen dachte. Ihr Verhalten gegen Kalium jedoch, durch welches sie in Cyankalium und in Alkoholradicale zerfallen, wie auch ihr Verhalten gegen Kaliumoxyd, wodurch sie in Ammoniak und entsprechende Säuren zerfallen, sind Thatsachen, die für die Annahme sprechen, dass sie als Cyanüre von Alkoholradicalen zu betrachten sind. *Dumas* ²⁹⁾ fand nämlich, dass das von ihm aus essigsaurem Ammoniak mittelst wasserfreier Phosphorsäure erhaltene Acetonitril durch Einwirkung von Kali in Ammoniak und Essigsäure und nach *Frankland* und *Kolbe* ³⁰⁾ durch Kalium in Cyankalium und Methyl zersetzt wurde. *Dumas*, *Malaguti* und *Leblanc* wiesen auch die Identität des Cyanmethyls und Acetonitrils nach ³¹⁾. Später fand auch *Kolbe*, dass das Cyanaethyl durch Kaliumoxyd in Metacetonsäure und Ammoniak zersetzt werde, was von *Dumas*, *Leblanc* und *Malaguti* bestätigt wurde ³²⁾. Durch letztere Beobachtung stellten *Kolbe* und *Frankland* die Identität der Nitrile dieser Säuren mit den auf einem anderen Wege erhaltenen Cyanüren der Alkoholradicale fest. Die Ansicht, dass die in Rede stehenden Nitrile die Cyanüre der Alkoholradicale sind, steht im engen Zusammenhange mit der von *Kolbe* über die Constitution der Säuren $(C^2 H^2)_n O^4$ ausgesprochenen Anschauungsweise, zu der er aus den Resultaten

des analytischen Actes der katalytischen Einwirkung auf die Alkalisalze der Baldriansäure, Buttersäure und Essigsäure auf inductivem Wege gelangte.

Ausser den oben erwähnten Bildungsweisen der Nitrile ist schliesslich noch eine merkwürdige, von *Schlieper* zuerst beobachtete, anzuführen. *Schlieper* ³³⁾ fand nämlich unter den Zersetzungsproducten des Leims durch Chromsäure neben Blausäure, Bittermandelöl, Benzoesäure, Essigsäure und Baldriansäure auch Valeronitril.

Die bis jetzt bekannten Nitrile der Fettsäuren sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

33) L. Ann. der Ch. und Ph. LIX. pag. 1.

28) Compt. rend. XXV. pag. 883. 1847.

29) L. Ann. der Ch. und Ph. LXIV. pag. 332.

30) L. Ann. der Ch. und Ph. LXV. pag. 269.

31) Compt. rend. XXV. pag. 473. 1847.

32) Compt. rend. XXXV. pag. 656.

Was die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Fettsäuren anbelangt, so erleiden letztere durch dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung, ausser die Ameisensäure, die dadurch in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt. Beim Erhitzen dagegen werden die meisten zersetzt, unter Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure. Das Chlor zersetzt die Ameisensäure in HO und Kohlensäure; in den übrigen Säuren dieser Gruppe wird Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht, wodurch chlorhaltige Säuren erhalten werden, von denen die Chloressigsäure von *Dumas* entdeckt und untersucht wurde. *Fremy*³⁴⁾ hat in der Palmitinsäure 4, 2, 3, 8 und mehr Aeq. H. durch Chlor substituirt und deutet an, dass sich alle fetten Säuren in derselben Weise gegen freies Chlor verhalten.

Lässt man auf die Fettsäuren Oxydationsmittel einwirken, so gehen die höheren Glieder derselben in die niederen über bis zur Ameisensäure, welche durch weitere Oxydation in Wasser und Kohlensäure zerfällt. Wendet man Salpetersäure als Oxydationsmittel an, so bilden sich aus den höheren Gliedern neben den niederen auch die Säuren der Bernsteinsäuregruppe, die zuerst *Laurent*³⁵⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure erhielt. Auch führt *Chevreul*³⁶⁾ schon an, dass Stearinsäure durch Salpetersäure zersetzt werde, hat aber die Zersetzungsproducte nicht untersucht. *Bromeis*³⁷⁾ gelang es aus der Stearinsäure neben Margarinsäure Korksäure zu erhalten.

Nitrosäuren lassen sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf die betreffenden Säuren nicht erhalten. Die wenigen hierher gehörenden Abkömmlinge sind durch Einwirkung von Salpetersäure auf einige Ketone derselben erhalten worden: so erhielt zuerst *Chancel* durch Einwirkung von Salpetersäure auf Butyron die Nitropropionsäure³⁸⁾ = HO, C⁶H⁴(NO⁴)O³ und Nitrobutyronsäure³⁹⁾ = C⁷H⁶O + NO⁴ + 2 HO.

34) L. Ann. der Ch. und Ph. XXXVI. pag. 44.
 35) L. Ann. der Ch. und Ph. XXVIII. pag. 257.
 36) Recherches sur les corps gras d'origine animal. pag. 28.
 37) L. Ann. der Ch. und Ph. XXXVII. pag. 272.
 38) Journ. de Pharm. 1848. XIII. pag. 462.
 39) Journ. f. pr. Ch. XXXIII. pag. 453. und Annal. de Ch. et de Ph. Trois Serie. XII. pag. 146.

Nitrile der Fettsäuren.

Namen.	Formel.	Siedepunkt.	Erstarrungspunkt.	Dampfdichte.	Spec. Gew.	Entdecker.	Jahr der Entdeckung.	L i t e r a t u r.
Formonitri	H. NO ²	26,50	— 15	?	0,6967	Scheele	1782	Opuscula II. 148.
Acetonitri	C ² H ³ NO ²	77°	?	?	?	Dumas	1847	Compt. rend. XXV. 383. 442. 473.
Propionitri	C ³ H ⁵ NO ²	82°	?	?	0,787	Dumas, Leblanc, Malaguti	1847	Compt. rend. XXV. 656.
Butyronitri	C ⁴ H ⁷ NO ²	118,50	?	?	0,795	Dumas, Leblanc, Malaguti	1847	Compt. rend. XXV. 442 und 658.
Valeronitri	C ⁵ H ⁹ NO ²	125°	?	2,892	0,812	Schlieper	1846	L. Ann. d. Ch. u. Ph. LIX. pag. 15.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Kalisalze einiger Fettsäuren sind folgende Anhydride erhalten worden :

Anhydrid	Namen.	Spec. Gew.	Dampf-dichte.	Siede-punkt.	Schmelz-punkt.	Eisfar-rungspnt.	Ent-decker.	Jahr d. Ent-deckung.	L i t e r a t u r.
der Essigsäure		1,073	3,37	137,50	?	?	Gerhardt	1852 L. Ann. der Chem. und Pharm. LXXXII. 108.	
der Buttersäure		0,978	5,88	190°	?	?	derselbe	1853 Ann. de Ch. et de Ph. XXXVII. 287.	
der Baldriansäure		?	?	215°	?	?	Chiozza	1853 Compt. rend. XXXV. 568.	
der Caprylsäure		?	?	280°	?	?	derselbe	1853 Compt. rend. XXXV. 865.	
der Pelargonensäure		?	?	?	+ 5°	0°	derselbe	1853 eben dasselbst.	
der Oenanthylsäure		?	?	?	?	?	Malerba	1854 Ph. Centralblatt. 1854. pag. 793.	
der Stearinsäure		?	?	?	?	?	derselbe	1854 Ph. Centralblatt. 1854. pag. 794.	

Anhydride der Fettsäuren.

Bildungsweisen der Fettsäuren.

Den Ausgangspunkt zur Bildung der Säurenreihe (C² H²)_n O⁺, wenigstens der höheren Glieder derselben, bilden die verseifbaren Fette des Pflanzen- und Thierreiches, von denen wir seit *Chevreul* wissen, dass sie nur ausnahmsweise im unvermischten Zustande in der Natur auftreten, sondern meist als Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Fettarten und die nach *Redtenbacher*, der mehrere thierische Fette theils selbst untersucht, theils hat untersuchen lassen, kleine Mengen flüchtiger Fettsäuren, die den specifischen Geruch derselben bedingen, enthalten. Auch hat *Lerch* im Menschenfette mehrere flüchtige Fettsäuren, besonders Caprylsäure gefunden, die wahrscheinlich mit Lipyl-oxyd verbunden sind. Wird nun ein solches verseiftes Fett durch eine Säure zerlegt, so erhalten wir natürlich ein Gemeng von Fettsäuren im Hydratzustande, die man nach dem Vorgange *Chevreul's* trennen kann, entweder durch partielle Lösung, oder durch fractionirte Präcipitation, oder nach *Heints* ⁴⁰⁾ durch unvollständige Sättigung. Analog der Bildung der Fettsäuren durch Verseifung ist die der Baldriansäure aus Athiamantin nach *Winkler* und *Schnedermann* ⁴¹⁾.

Für die Bildung der niederen Glieder sind dem Chemiker mehrere Wege bekannt. Sie können ihren Ursprung nehmen aus einer grossen Anzahl der verschiedensten, theils sauerstoffhaltigen, theils sauerstofffreien, ja sogar aus stickstoffhaltigen Körpern durch Einwirkung verschiedener Agentien. Wir hatten schon Gelegenheit anzuführen, dass die Alkohole, Aldehyde, Ketone und die höheren Glieder der Fettsäuren durch Oxydationsmittel die Reihe der flüchtigen Säuren liefern. Ferner führten wir an, dass die Amide und Nitrile unter Einfluss von Wasser und Alkalien oder Säuren in entsprechende Säuren und Ammoniak zersetzt werden. Dass *Laurent* und später *Bromeis* uns mit der Bildung

40) Pogg. Ann. Bd. 84. 221—237. 1851.

41) Buchners Repert. LXXVII. pag. 169 und LXXXVI. pag. 50. Ferner in L. Ann. d. Ch. u. Ph. LI. pag. 315—338. 1844.

derselben aus Oelsäure bekannt gemacht haben, ist ebenfalls angedeutet worden. Auch erhielt *Redtenbacher* aus Oelsäure mittelst Salpetersäure die Säuren von der Essigsäure bis zur Caprinsäure. Wir haben hier zu den aufgezählten Bildungsweisen, von denen die Umwandlung des Aethylalkohols in Essigsäure am längsten bekannt ist (eine Bildungsweise, welche durch die Beobachtung *Davy's*, dass Platinmohr in Berührung mit Alkohol zur Essigbildung Veranlassung giebt, aufgeklärt ist, woran sich die Umwandlung des Kartoffelfuselöls in Baldriansäure durch *Dumas* und *Stass* ⁴²⁾ mittelst Kalikalkes, sowie dieselbe Umwandlung durch *Cahours* ⁴³⁾ mittelst Platinmohrs knüpfen), noch folgende Bildungsweisen durch Oxydations-, Gährungs- und Fäulnisprocesse hinzuzufügen. *Gottlieb* ⁴⁴⁾ erhielt aus Zucker durch schmelzendes Kalihydrat Essigsäure und Metacetonensäure. *A. Wurts* ⁴⁵⁾ erhielt bei der Fäulnis und beim Erhitzen des Fibrins mit Kalihydrat auf 160° bis 180° Buttersäure. *Guckelberger* ⁴⁶⁾ erhielt durch Oxydationsmittel auf Leim- und Proteinsubstanzen, neben den Aldehyden der Essigsäure, der Metacetonensäure, der Buttersäure und der Baldriansäure, aetherisches Bittermandelöl, Benzoesäure und die Säuren von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure (einschliesslich); *Liebig* ⁴⁷⁾ erhielt durch Schmelzen von Kalihydrat mit Casein Baldriansäure und bei fortgesetztem Erhitzen auch Buttersäure. Auch hat *Liebig* gefunden, dass sich aus Leucin, welches die Elemente von Cyansäure + Amylaether + HO enthält, und aus Tyrosin beim Schmelzen mit Kalihydrat, Baldriansäure und Buttersäure, unter Entwicklung von H und NH³, bilden. *Ijlenko* und *Laskowski* ⁴⁸⁾ fanden im faulen Käse die flüchtigen Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Caprinsäure. Später fand *Ijlenko* ⁴⁹⁾, dass sich bei der

Fäulnis von Thiercasein neben Leucin Buttersäure und Baldriansäure bilden. *Boehme* ⁵⁰⁾ erhielt Metacetonensäure und Buttersäure aus faulen Erbsen und Linsen. *Redtenbacher*, der die Metacetonensäure aus Glycerin durch Fermentation ⁵¹⁾ erhielt, fand Buttersäure im Johannisbrod ⁵²⁾. Endlich hat *Schneider* ⁵³⁾ gleichsam auf synthetischem Wege die flüchtigen Säuren aus den durch trockene Destillation von Fetten erhaltenen Kohlenwasserstoffen durch Oxydationsmittel erhalten. Später fand *Schneider*, dass sich Essigsäure, Metacetonensäure und Buttersäure bei der Behandlung von Terpentinöl mit NO⁵ bilden ⁵⁴⁾. Wir haben uns nun so weit unserem Ziele genähert, dass wir die von uns Hordeinsäure benannte Substanz abhandeln können.

Hordeinsäure.

Bei Gelegenheit der künstlichen Darstellung der Ameisensäure nach dem von *Emmet* zuerst angegebenen Verfahren ⁵⁵⁾, nach welchem man Getreidekörner verschiedener Art mit Schwefelsäure ohne Manganhyperoxyd destillirt, beobachtete Professor *C. Schmidt* das Auftreten einer weissen Substanz als Nebenproduct, die zwar auch schon von *Emmet* und *Erdmann* beobachtet, aber nicht weiter beachtet worden. Dieser Umstand, der uns eine nähere Kenntniss derselben wünschenswerth erscheinen liess, verbunden mit der Aufforderung des Herrn Professor *Schmidt*, den in Rede stehenden Stoff zum Gegenstande einer speciellen chemischen Untersuchung zu wählen, war die nächste Veranlassung zur vorliegenden Abhandlung. Bei der Ausführung der Untersuchung hatte ich mich des gütigen Rathes des Herrn Professor *Claus* zu erfreuen.

42) Ann. Ch. et de Ph. Bd. 73. 1840. pag. 113—166.

43) Ann. Ch. et de Ph. Bd. 75. pag. 193—240.

44) L. Ann. der Ch. und Ph. LI. pag. 122.

45) Ann. Ch. et de Ph. 1844. Bd. II. pag. 253.

46) L. Ann. der Ch. und Ph. LXIV. pag. 39—100.

47) L. Ann. der Ch. und Ph. LVII. pag. 127.

48) L. Ann. der Ch. und Ph. LV. pag. 78.

49) L. Ann. der Ch. und Ph. LXIII. pag. 269.

50) Journ. f. pr. Ch. LXI. pag. 278.

51) L. Ann. d. Ch. u. Ph. LVII. pag. 174.

52) L. Ann. d. Ch. u. Ph. LVII. pag. 171.

53) L. Ann. der Ch. u. Ph. LXXXV. pag. 101.

54) L. Ann. der Ch. und Ph. LXXXV. pag. 101.

55) Emmet aus Sillimanns Journ. Bd. 32. pag. 145. in Erdmanns Journ. XII. pag. 123. 1837.

Die Substanz, die uns als Material zu unserer Untersuchung diente, wurde in einer äusserst geringen Quantität erhalten bei der Destillation von 4 Pfd. getrockneter Gerste mit 6 Pfd. Schwefelsäure, die vorher mit 4 Pfd. Wasser verdünnt war. Achtet man auf den Hergang der Destillation, so sieht man während der ersten Hälfte ihres Verlaufes in der Vorlage auf der überdestillirten, wasserhellen, sehr wenig getrübbten Flüssigkeit, die eine wässrige Lösung von Ameisensäure nebst ein wenig Furfurol ist, schneeweisse, glänzende, sich fettig anfühlende Flitterchen schwimmen, die sich zum Theil auch im kälteren Theile des Retortenhalses verdichten. In der zweiten Hälfte der Destillation scheint etwas mehr von der fettigen Substanz mit den Wasserdämpfen überzudestilliren, begleitet von einer ziemlich starken Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure. Der Rückstand in der Retorte erscheint nach Beendigung der Operation verkohlt.

Bei näherer Betrachtung der von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtration getrennten Fetttheilchen geben sich dieselben als unregelmässige Blättchen von krystallinischer Structur zu erkennen. An der Luft verändern sie sich nicht, sind in Wasser völlig unlöslich, lösen sich dagegen leicht in Alkohol schon in der Kälte, und noch leichter in Aether. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer. Auf ungeleimtes Papier gebracht und erwärmt, schmelzen sie, ziehen sich ins Papier und hinterlassen einen bleibenden Fettflecken. Bei 60° C. schmelzen sie zu einer farblosen, klaren, öligen Flüssigkeit, die bei 55° wieder erstarrt. Auf Platinblech geschmolzen verbrennen sie bei stärkerem Erhitzen mit einer helleuchtenden Flamme, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Mit ätzenden Alkalien zusammengebracht verbinden sie sich äusserst leicht und entwickeln selbst aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure. Die gebildeten Verbindungen lösen sich äusserst leicht in Wasser und Alkohol und die durch Wärme concentrirte wässrige Lösung schäumt beim Schütteln wie Seifenwasser. Durch eine grössere Menge Wassers wie auch durch Zusatz von Kochsalz zur Lösung scheiden sich weisse Flocken aus. Setzt man zu der in Kali gelösten Substanz einige Tropfen Salzsäure, so scheidet sie sich aus derselben,

sogleich wieder aus und zeigt dann dieselben äusseren Eigenschaften wie zuvor. Nach dem Schmelzen mit Kalium erwies sie sich durch ihr Verhalten gegen Eisensalze stickstofffrei. Weder Salpetersäure noch concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte darauf ein; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure jedoch wurde sie rasch braunschwarz gefärbt unter Entwicklung von schwefliger Säure. Auch scheint Salpetersäure sie beim Erhitzen zu zersetzen. Nach Beendigung dieser qualitativen Untersuchungen, welche lediglich die Feststellung einiger Anhaltspunkte zum Zwecke hatten, schritten wir zur Elementaranalyse.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz zuvor sorgfältig auf einem Filtrum mit destillirtem Wasser abgespült, darauf durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, dann im Luftbade so lange im geschmolzenen Zustande erhalten, bis sich keine Feuchtigkeit an den Wänden einer darüber gestellten Glasglocke ansetzte, sich das Gewicht nicht mehr änderte und endlich unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure zum Erkalten gestellt. Die Verbrennung geschah mit geschmolzenem chromsauren Bleioxyd. Folgende Resultate wurden dabei erhalten:

0,3334 Grm. Hordeinsäure gaben 0,874 Grm. Kohlensäure und 0,3802 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich mit Berücksichtigung der Resultate der Analyse des Silbersalzes für die Säure folgende Formel: $C^{24} H^{24} O^4$.

In Procenten ausgedrückt:

	berechnet	gefunden
C^{24} — 144	72	71,31
H^{24} — 24	12	12,68
O^4 — 32	16	
	200	100

0,1963 hordeinsaures Silberoxyd geben 0,0683 Silber; hiernach enthält das Silbersalz = $AgO, C^{24} H^{24} O^4$ in 100 Theilen:

	berechnet	gefunden
Silber	35,18	34,79

Das Silbersalz wurde aus dem Ammoniaksalze der Hordeinsäure durch doppelte Substitution mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln dargestellt.

Mehr Aequivalentgewichtsbestimmungen konnten aus Mangel an Material nicht gemacht werden.

Zufolge unserer Untersuchungen sind wir nun zu dem Schlusse gelangt, dass der von uns Hordeinsäure benannten Substanz ein Platz einzuräumen wäre in der Reihe der fetten Säuren von der generellen Formel $(C^2 H^3)_n O^4$ und zwar, da die Ergebnisse der Analyse des Silbersalzes uns zu einer Formel geführt haben, die mit der von *Marsson* ⁵⁶⁾ für die Laurostearinsäure festgestellten übereinstimmt, sie als eine der Laurostearinsäure isomeren Säure zu bezeichnen, von welcher sie sich auffallend im Schmelzpunkt unterscheidet. Nach *Marsson* schmilzt nämlich die Laurostearinsäure bei 42° , während der Schmelzpunkt der Hordeinsäure mit dem der Margarinsäure zusammenfällt.

Schliesslich hätten wir noch ein Paar Versuche anzuführen, die die Erörterung der Frage zum Zwecke hatten, ob die Hordeinsäure als solche in der Gerste präexistire, oder ob sie erst in Folge des Destillationsprocesses aus gewissen Bestandtheilen der Gerste gebildet werde. Wir hofften zur Aufklärung dieser Frage zu gelangen, indem wir zunächst einen Theil, etwa 3 \mathcal{L} . Gerste mit Aether extrahirten, darauf den Aether, der eine grasgrüne Farbe (herrührend von Chlorophyll) angenommen hatte, mit Thierkohle so viel als möglich zu entfärben suchten, ohne eine vollständige Entfärbung zu erzielen, denn die Flüssigkeit nahm später eine hellbraune Farbe an, die sich durch die Berührung mit Thierkohle nicht weiter veränderte. Die von der Thierkohle durch Filtration getrennte, hellbraun gefärbte, ätherische Flüssigkeit wurde aus dem Wasserbade durch Destillation in übergehenden Aether und einen nicht flüchtigen öligen Rückstand von brauner Farbe getrennt. Letzterer erwies sich als ein an der Luft eintrocknendes Fett von eigenthümlichem Geruche, ähnlich dem in einer Malzdarre herrschenden. Mit Alkalien lässt sich das Fett leicht ver-

seifen und aus der erhaltenen Seife wurde auf Zusatz von Salzsäure ein Gemeng zweier fetter Säuren erhalten, von denen die eine fest und krystallinisch war, einen Schmelzpunkt von $56,5^\circ$ zeigte und bei 48° erstarrte, während die andere sich flüssig erwies. Diese Eigenschaften der beiden aus dem Gerstenfette erhaltenen Fettsäuren scheinen uns zur Beweisführung geeignet, dass sie von der Hordeinsäure verschieden sind. Ferner wurde erkannt, dass sie bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure keine Hordeinsäure gaben. Endlich ist noch beachtenswerth, dass die an Fett durch Aether erschöpfte Gerste bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure auch keine Hordeinsäure liefert. Möglicherweise würde sich aus dem unverseiften Gerstenfette Hordeinsäure erhalten lassen. Wir hoffen diese Frage bei Wiederaufnahme der Versuchsreihe mit einer grösseren Menge Materials demnächst definitiv entscheiden zu können.

56) L. Ann. der Ch. u. Ph. XLI. pag. 329—336. 1842.

Thesen.

1. *Isomere Körper sind identisch.*
 2. *Die Fette sind nicht den zusammengesetzten Aetherarten analog constituirt.*
 3. *Es giebt keinen absoluten Isomorphismus.*
 4. *Ketone und Aldehyde sind polymere Gegensätze.*
 5. *Die Dichtigkeiten der permanenten Gase geben keine Anhaltspunkte zur Bestimmung der Dampfdichte.*
 6. *Anhydride sind keine Säuren.*
 7. *Die Metallverwandlung ist denkbar.*
-