

beiläufig etwa einem Viertel intacten Ketons und drei Vierteln neugebildeter Undecylsäure zu erkennen. Beide Körper lassen sich quantitativ trennen, indem man das Gemenge auf Barytsalz verarbeitet, genau als hätte man wie oben mit reiner Fettsäure zu thun, durch Auspressen und Erwärmen auf dem Wasserbade trocknet und dann mit Aether auszieht. In diesem löst sich das unzersetzt gebliebene Keton und kann nach dem Abdunsten des Aethers ohne jeden Verlust und in gleich verwendungsfähigem Zustande wiedergewonnen werden. Das zurückgebliebene Barytsalz liefert nach dem Zersetzen mit erwärmter, verdünnter Salzsäure und Auspressen des beim Erkalten alsbald entstandenen Krystallkuchens eine fast sogleich reine, schuppig erstarrende Undecylsäure. Die Verbrennung gab 71.12 pCt. Kohlenstoff und 12.15 pCt. Wasserstoff, während die Formel  $C_{11}H_{22}O_2$  70.96 pCt. Kohlenstoff und 11.82 pCt. Wasserstoff verlangt; im Silbersalz fanden sich 36.83 und 36.82 pCt. Silber, statt der für  $C_{11}H_{21}O_2Ag$  berechneten 36.86 pCt. Silber. Die Fettsäure schmolz bei  $28-28.5^{\circ}$ , während ein aus Undecylensäure mittelst Jodwasserstoff erhaltenes Präparat den Schmelzpunkt  $28.5^{\circ}$  zeigte. Dieses letztere siedete unter circa 100 mm bei  $212.5^{\circ}$ , während die aus Laurinsäure neu dargestellte Säure unter ganz gleichen Umständen von  $212.5-213^{\circ}$  überging. Der weitere Vergleich der auf den zwei verschiedenen Wegen, einmal durch Reduction eines wasserstoffärmeren, sodann durch Aboxydation eines kohlenstoffreicheren Körpers dargestellten Undecylsäuren liess an ihrer Identität nicht den geringsten Zweifel.

Wie das Vorstehende auf's Neue zeigt, gestattet die Ausschliessung des „anormalen“ Luftdrucks die Lösung zahlreicher, sonst unzugänglicher Probleme in der einfachsten Weise. Im Folgenden soll die Anwendung der soeben erörterten Methode auf die Darstellung der schon so oft gesuchten Glieder der Ameisensäurereihe mit 13 und mit 15 Kohlenstoffatomen, deren völliges Fehlen in der Ameisenstearinsäurereihe sich nach Erlangung der Undecylsäure um so empfindlicher für alle vergleichenden Untersuchungen würde fühlbar gemacht haben, kurz beschrieben werden.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1879.

**428. F. Krafft: Ueber Tridecylsäure,  $C_{13}H_{26}O_2$ , Pentadecylsäure,  $C_{15}H_{30}O_2$ , und Margarinsäure.**

(Eingegangen am 15. August.)

Wie die Laurinsäure ist auch die Myristinsäure unter Liebig's Auspicien und zwar von Playfair 1841 in der Muscatbutter aufgefunden worden. Man kann sie aus diesem Material, das sie in reich-

lichster Menge enthält, aber gleichwohl ihrer Reindarstellung bisher nicht günstig zu sein schien, bei Benutzung ihrer leichten Flüchtigkeit unter vermindertem Druck unter nur geringer anderweitiger Nachhülfe kilowise gewinnen. Nach der rasch beendigten Verseifung und Zerlegung der Seife durch Salzsäure liefert die Muscatbutter nämlich schon durch blosses Rectificiren und scharfes Auspressen des Destillates bei zuletzt erhöhter Temperatur eine annähernd reine Myristinsäure, welche bei ca.  $53.5^{\circ}$  schmilzt, und innerhalb eines Grades unter einem Druck von 100 mm gegen  $248^{\circ}$  siedet. Das in grösserem Maassstabe dargestellte Barytsalz enthielt 23.30 pCt. Ba, während die Formel  $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ba$  23.18 pCt. verlangt. Die trockene Destillation dieses mit reichlich dem gleichen Gewichte Bariumacetat innig vermengten Salzes ergibt auch hier, besonders leicht, wenn sie im luftverdünnten Raume ausgeführt wird, das entsprechende Keton. Man erhält dasselbe durch Rectificiren, scharfes Auspressen und Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist, worin es sich wie seine höheren Homologen bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer löst, in reinem Zustande und in einer Ausbeute von 40—45 pCt. vom Gewichte der verwandten Myristinsäure. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel  $C_{15}H_{30}O$  mit 79.65 pCt. C und 13.27 pCt. H, indem 79.69 pCt. C und 13.29 pCt. H gefunden wurden. Es schmilzt bei  $39^{\circ}$ ; siedet unter einem Druck von 110 mm bei  $223.5^{\circ}$  und unter normalem Druck bei  $294^{\circ}$ . Die Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird ganz in der oben geschilderten Weise ausgeführt, ebenso die Isolirung und Reinigung der schliesslich vorhandenen Produkte. Man nimmt dabei für das Abmessen der Reagentien auf das wachsende Molekulargewicht Rücksicht, mit welchem bekanntlich in einer homologen Stufenleiter die sich sprungweise steigernde Indifferenz der einzelnen Glieder, sowohl den Reagentien, als Lösungsmitteln gegenüber verbunden ist. In der bei Beendigung der Reaction, welche sich auch hier nach Verlauf von  $1\frac{1}{2}$ —2 Tagen durch ein ungefärbt aufschwimmendes Produkt ankündigt, unten befindlichen, wässrigen Lösung schießt, wenn man erkalten lässt, stets reiner Chromalaun in seinen violetten Octaëdern an. Von Oxydationsprodukten lässt sich darin einzig Essigsäure nachweisen, da das Silbersalz, wie es nach dem Destilliren mit Wasserdampf und Einengen des sauren, vorher mit Calciumcarbonat neutralisirten Destillates durch Fällung mit Silbernitrat dargestellt wird, in der ersten Fraction 63.98 pCt., in der zweiten 64.43 pCt. Ag enthält (Silberacetat enthält 64.66 pCt. Ag). Das interessantere und insofern Hauptprodukt ist die „Tridecylsäure“, welche rasch gereinigt wird, wenn man zuerst die aufschwimmende, bald erstarrte rohe Fettsäure zur Beseitigung einer sehr geringen, harzigen und chromhaltigen Beimengung destillirt. Dabei fängt man unter einem Druck von ca. 100 mm das bei  $220$ — $240^{\circ}$  Uebergehende auf und

führt dieses in's Barytsalz über, welches man nach dem Extrahiren des unversehrt gebliebenen Ketonantheils mit Aether, durch erwärmte, verdünnte Salzsäure zerlegt. Die in Freiheit gesetzte Säure schmilzt schon nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist gegen  $40.5^{\circ}$ , erstarrt unmittelbar unter dieser Temperatur schuppig krystallinisch und ist dann reine Tridecylsäure, welche unter ca. 100 mm Druck constant bei  $236^{\circ}$  siedet. Der Kohlenstoffgehalt betrug 72.75 pCt., der Wasserstoffgehalt 12.41 pCt., entsprechend der Zusammensetzung  $C_{13}H_{26}O_2$  mit 72.89 pCt. C und 12.15 pCt. H. Zur Sicherstellung der Formel wurde noch das Silbersalz dargestellt: es enthielt 33.55 pCt. Ag statt der für  $C_{13}H_{25}O_2$  Ag berechneten 33.64 pCt. Die Analyse des Barytsalzes gab 24.51 pCt. Ba, während die Formel  $(C_{13}H_{25}O_2)_2 Ba$  24.33 pCt. Ba verlangt. — Die demnach in sehr einfacher Weise selbst in grösseren Quantitäten erhältliche Tridecylsäure tritt an Stelle der „Cocinsäure“, welche seiner Zeit irrthümlich von mehreren Chemikern für das dreizehnte Glied der Ameisensäurereihe gehalten, später aber wieder aus der Reihe der chemischen Individuen gestrichen worden ist.

Für die Palmitinsäure und Stearinsäure liegen bereits vereinzelte Angaben vor, denen zu Folge diese Körper im Vacuum sich unzersetzt destilliren lassen. Ob diese Annahme ohne jede Einschränkung gültig ist, soll noch durch den Versuch entschieden werden; jedenfalls ist die Flüchtigkeit dieser Körper unter den obigen Versuchsbedingungen so gross, dass sie sich bei der Reinigung und Verarbeitung derselben mit Nutzen verwerthen lässt. Daneben ist das neue Element der Sicherheit, welches durch die Bestimmung des Siedepunktes in die Arbeiten auf diesem Gebiete eingeführt wird, besonders im Hinblick auf manche unsichere oder noch unaufgeklärte Angaben gewiss sehr zu schätzen. Minimale Störungen durch die Wärme, besonders bei einer Ueberhitzung der Gefässwände oder Verarbeitung zu grosser Quantitäten dürften immer nachträglich leicht wieder ausgeglichen werden können, und den erzielten Vortheilen gegenüber hier noch nicht in Betracht kommen. Ueberhaupt ist für die erfolgreiche Untersuchung einer homologen Reihe, mit so nahe stehenden Eigenschaften und doch so wechselnder Empfindlichkeit der einzelnen Glieder die Combination mehrerer sich unter einander ergänzenden Hilfsmittel immer ein Haupterforderniss.

Am vorteilhaftesten vielleicht aus Palmöl gewonnene Palmitinsäure, die bei  $62^{\circ}$  schmilzt und unter einem Druck von circa 100 mm bei  $268.5^{\circ}$  siedet, bildet für die Darstellung der bis jetzt ebenfalls noch nicht bekannten „Pentadecylsäure“ das Ausgangsmaterial. Die Ausbeute an Keton, gewonnen durch trockene Destillation von gleichen Gewichtsmengen essigsauren Salzes mit Bariumpalmitat

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{31}O_2)_2$
Ba	21.20 pCt.	21.17 pCt.,

und die sehr leicht ausführbare Reinigung des Rohproduktes, sinkt auch hier nicht unter den oben genannten Betrag von 40—50 pCt. vom Gewichte des Ausgangsmaterials. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei  $48^{\circ}$ , sein Siedepunkt unter einem Druck von circa 110 mm bei  $246^{\circ}$ , während bei der Destillation unter normalem Druck das Quecksilberthermometer  $319\text{—}320^{\circ}$  zeigte (uncorr. s. o.). Die Verbrennung gab 80.34 pCt. Kohlenstoff und 13.56 pCt. Wasserstoff, wovon sich die Formel  $C_{17}H_{34}O$  mit 80.31 pCt. Kohlenstoff und 13.38 pCt. Wasserstoff ableitet. Zur Oxydation dieses Ketons nimmt man sein doppeltes Gewicht Kaliumbichromat und die hierzu erforderliche, ganz wie oben nur sehr wenig verdünnte Schwefelsäure, leitet die Operation nach dem Vermischen dieser Ingredientien wiederum vorsichtig ein und führt sie durch ungefähr zweitägiges Siedenlassen, so weit als dies vortheilhaft, und schon durch obige Verhältnisse bestimmt ist. Essigsäure erweist sich dann auch hier als das so gut wie ausschliessliche Oxydationsprodukt mit geringer Kohlenstoffatomzahl, wie die Zusammensetzung des in zwei Fractionen zerlegten Silbersalzes der mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Säure mit 63.72 pCt. und 64.36 pCt. Silber beweist. Destillation der sofort erstarrten, oberen, öligen Schicht im Vacuum beseitigt am bequemsten die obwohl in geringer Menge (circa  $\frac{1}{10}$ ), doch stets auftretenden harzigen und chromhaltigen Beimengungen. Die Entfernung des wiederum mit Absicht theilweise geschonten Ketons und ebenso die unschwer gelingende, völlige Reinigung der Pentadecylsäure geschehen wie oben. Beiläufig bemerkt, schmilzt in diesem und den analogen Fällen die durch Extrahiren des Barytsalzes und nach seiner schliesslichen Zerlegung mit Salzsäure gewonnene Rohsäure gewöhnlich zwischen  $2\text{—}3^{\circ}$  zu tief; die minimen Verunreinigungen sind meist ölicher Natur und machen sich auch dem Geruchssinn bemerklich, können aber leicht und ohne bedeutenden Verlust beseitigt werden. Die Pentadecylsäure schmilzt bei  $51^{\circ}$  und siedet unter einem Druck von circa 100 mm bei  $257^{\circ}$ . Die Elementaranalyse fand 74.48 pCt. Kohlenstoff und 12.57 pCt. Wasserstoff für  $C_{15}H_{30}O_2$  berechnen sich 74.38 pCt. Kohlenstoff und 12.39 pCt. Wasserstoff. In der Art des Erstarrens zu perlmutterglänzenden Schuppen und den sonst in's Auge fallenden Eigenschaften weicht die Pentadecylsäure von den Fettsäuren nicht ab. Die Formel wurde auch in diesem Falle durch eine sorgfältige Aequivalentgewichtsbestimmung controllirt: das Silbersalz enthielt 30.96 pCt. Silber und das Barytsalz 22.01 pCt. Barium, während die Formel  $C_{15}H_{29}O_2Ag$  30.94 pCt. Silber, diejenige  $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ba$  22.13 pCt. Barium verlangt.

Vor ungefähr 25 Jahren hat Heintz Arbeiten über die Bestandtheile natürlicher Fette ausgeführt<sup>1)</sup>, welche mit den Untersuchungen

<sup>1)</sup> Zusammengestellt Journ. f. pr. Chemie 66, 1 (1855).

Chevreul's sowie Liebig's und seiner Schüler die Grundlage unserer bisherigen Kenntnisse auf diesem Gebiete bilden. Aus seinen Versuchen folgte der Erstere insbesondere, dass aus der Reihe der Fettsäuren in der Natur vorzugsweise die Glieder mit paarer Kohlenstoffatomzahl ( $C = 12$ ) auftreten, und um dieses in einer Richtung negative Resultat zu ergänzen, hat derselbe bekanntlich die Synthese der Margarinsäure verwirklicht<sup>1)</sup>, indem er vom Aethyl ausging, dieses in ein kohlenstoffreicheres Cyanür überführte, durch dessen Verseifung Margarinsäure gebildet wurde.

Die vorstehend mitgetheilten Synthesen legten die Benutzung des bei denselben befolgten Weges auch zur Erlangung der Margarinsäure nahe, da das früher eingeschlagene Verfahren seinen schliesslichen Erfolg weniger der angewandten, freilich zur Zeit einzig versprechenden Methode, als der Ausdauer des Experimentators zu verdanken scheint. Die Benutzung eines reinen Ausgangsmaterials und die leichte Reindarstellung des wesentlichsten Zwischenproduktes sind die günstigeren Bedingungen, welche von der Stearinsäure zur Margarinsäure in einfachster und sicherster Weise führen.

Stearinsäure, welche unter einem Druck von ca. 100 mm bei  $287^{\circ}$  siedet (von den „imaginären“ Siedepunkten aller dieser Körper kann man sich ein wenigstens annähernd richtiges Bild machen durch die Angabe, dass eine käufliche Caprinsäure unter gewöhnlichem Druck bei  $269-270^{\circ}$ , unter obigem Minderdruck bei  $201-202^{\circ}$  siedete), wird in das Barytsalz übergeführt, und nach der innigen Vermengung desselben mit dem nahezu gleichen Gewichte Bariumacetat ganz wie oben das entsprechende Keton dargestellt (gegen 40 pCt. vom Gewicht der Stearinsäure). Sein Schmelzpunkt liegt etwas über  $55.5^{\circ}$ , sein Siedepunkt unter ca. 110 mm bei  $266.5^{\circ}$ . Die Analyse zeigte die Reinheit des Körpers, indem 80.88 pCt. Kohlenstoff und 13.57 pCt. Wasserstoff gefunden wurden, während sich für  $C_{19}H_{38}O$  80.85 pCt. Kohlenstoff und 13.48 pCt. Wasserstoff berechnen. Aus diesem Keton wird neben reiner Essigsäure die Margarinsäure vermittelst Oxydation mit Kaliumbichromat und wenig verdünnter Schwefelsäure mit der gleichen Leichtigkeit gewonnen, wie ihre niederen Homologen. Die Verbrennung wies 75.60 pCt. Kohlenstoff und 12.62 pCt. Wasserstoff nach, woraus sich die richtige Formel  $C_{17}H_{34}O_2$  mit 75.55 pCt. Kohlenstoff und 12.59 pCt. Wasserstoff ableitet. Das Silbersalz enthielt 28.58 pCt. Silber ( $C_{17}H_{33}O_2 Ag$  verlangt 28.64 pCt. Silber) und das Barytsalz 20.41 pCt. Barium (während  $(C_{17}H_{33}O_2)_2 Ba$  20.29 pCt. Barium verlangt). Diese Zahlen blieben nach Behandlung der Salze mit Aether zur Extrahirung etwaiger Beimengungen unverändert. Die schuppige Structur geschmolzener und wiedererstarrender Fettsäuren, das

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. d. Physik u. Chemie 102, 257 ff. (1857)

leichte Aufblättern der glas- bis perlmutterglänzenden Masse sind selbst für ein wenig geübtes Auge werthvolle Merkmale der Reinheit, und diese fehlten auch hier nicht. Der Schmelzpunkt lag bei mehreren Präparaten bei  $59.8^{\circ}$  (uncorr.) und stimmt also mit der Angabe von Heintz ( $59.9^{\circ}$  uncorr.) so genau als möglich überein. Berücksichtigt man diese Uebereinstimmung, ferner die zu beiden Synthesen verwandten Materialien, und besonders die bisherige Isomerielosigkeit der höheren Fettsäuren sowie die Identität der auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Undecylsäuren, so ist auch diejenige der beiden Margarinsäuren wohl nicht zweifelhaft. Die Margarinsäure siedete unter einem Druck von ca. 100 mm bei  $277^{\circ}$ . —

Die Reihe der Fettsäuren ist in Folge der hier mitgetheilten Synthesen und Darstellungsmethoden bis zur Stearinsäure hinauf vollständig und auch auf allen ihren Punkten mit grosser Leichtigkeit zugänglich. Diese mehr präparativen Resultate fordern auf der einen Seite weitere praktische Ausbeutung bei der Untersuchung vegetabilischer und animalischer Substanzen, andererseits wird nunmehr die Möglichkeit, eine homologe Reihe mit ihren Derivaten in theoretischer Richtung einlässlicher zu untersuchen, früher oder später zu einer umfassenden und voraussichtlich nutzenbringenden Ausführung gebracht werden können.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1879.

#### 429. M. Kretschy: Ueber Kynurensäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 15. August.)

Die Kynurensäure wurde von ihrem Entdecker Liebig, dann von Schneider, endlich auch von Schmiedeberg und Schultzen in Untersuchung gezogen. Ihre Constitution ist bisher so gut wie unaufgeklärt. Schneider berechnet aus seinen Analysen die Formel  $C_{10}H_9NO_3$ , die letztgenannten Autoren nehmen  $C_{20}H_{14}N_2O_6$  als den Ausdruck der Zusammensetzung der Säure. Diese Formel, halbirt, unterscheidet sich von der Schneider'schen nur um  $H_2$ . Die Gründe zur Verdoppelung entnehmen sie den Analysen der Platindoppelverbindung und der Dampfdichte einer glatt durch Kohlensäureabspaltung aus der Kynurensäure entstehenden Base, des Kynurins. Diese Dampfdichte ist nur ganz nebenbei erwähnt, irgend welche Zahlen oder Belege finden sich in der sehr fragmentarischen Mittheilung nicht. Am Schlusse derselben bemerken die Verfasser, dass die Kynurensäure und das Kynurin nach ihren Formeln und ihren Reactionen mit Sicherheit der aromatischen Reihe angehören müssen. Irgend einen thatsächlichen Beweis für diese Behauptung führen sie nicht an.