

131. A. Fitz: Ueber das Traubenkernöl.

(Eingegangen am 2. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Kerne der Weintrauben enthalten 15—18% eines fetten Oeles, über dessen chemische Natur keine bemerkenswerthen Angaben vorliegen.

Das Oel wurde mit Kalilauge verseift, die Seife mittelst Schwefelsäure zersetzt, die aufschwimmende fette Säure nach dem Erstarren abgenommen, mehrmals mit Wasser umgeschmolzen, in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Lösung vom Bleizucker partiell gefällt.

Die ersten Fällungen waren flockige weisse Niederschläge, die letzten bestanden aus schmierigen, halbflüssigen Massen, die zur Untersuchung wenig einladend aussahen. Die Niederschläge wurden mit warmem Aether behandelt, der erste löste sich zum weitaus größten Theil, die folgenden lösten sich vollständig und leicht in warmem Aether.

Aus dem in Aether unlöslichen Theil der ersten Fällung wurde die Säure abgeschieden, mit Wasser umgeschmolzen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei 64° C.; eine Verbrennung ergab 75,5% C und 12,5% H, einige Baryumbestimmungen ergaben im Mittel 19,3% Ba. Die Säure besteht also aus einem Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure. Palmitinsäure verlangt 75,0% C und 12,5% H, Stearinsäure 76,1% C und 12,7% H; palmitinsaurer Baryt 21,2% Ba, stearinsaurer Baryt 19,5% Ba. Ein Gemenge von $\frac{1}{4}$ Palmitinsäure und $\frac{3}{4}$ Stearinsäure schmilzt bei 64° C.

Aus den in Aether löslichen Bleisalzen wurden die Säuren abgeschieden, mit Wasser mehrmals umgeschmolzen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die reinste der erhaltenen Säureportionen krystallisirte in schönen glänzenden Nadeln, die unter dem Mikroskop quadratische Prismen mit basischem Pinakoid zu sein schienen. Die Säure schmilzt bei 34° C., mehrere Verbrennungen gaben im Mittel 78,0% C und 12,5% H, Zahlen, die mit der Zusammensetzung der Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$, welche 78,1% C und 12,4% H verlangt, stimmen; einige Baryumbestimmungen ergaben im Mittel 17,4% Ba, erucasaurer Baryt verlangt 16,9% Ba.

Schmelzpunkt und Analysen stimmen also hinreichend mit der Zusammensetzung der Erucasäure. Die ungenauen Angaben, die über die Löslichkeit des erucasuren Bleies in Aether vorliegen, verleiteten mich anfangs zu der Meinung, es mit einer Säure zu thun zu haben, die isomer, nicht identisch mit Erucasäure sei. Nach Darby*), Websky**)

*) Ann. Chem. Pharm. 1849. Bd. 69 S. 8.

**) Journ. f. pr. Chem. 1853. Bd. 58 S. 461.

und Hausknecht^{*)} ist das Bleisalz der Erucasäure unlöslich oder schwer löslich in Aether; nach Otto^{**)} dagegen leicht löslich; letzterer lässt die entgegengesetzten Angaben von Darby und Websky ganz unberücksichtigt, obwohl Städel^{***)} die Unlöslichkeit des Bleisalzes in Aether als ein wesentliches Kriterium für die Identität der Darby'schen und Websky'schen Säure anführte. Beide Angaben sind, wie ich fand, mit Einschränkungen richtig. Die Löslichkeit des Bleisalzes variiert nämlich sehr mit der Temperatur; in kaltem Aether ist das erucasäure Blei schwer löslich; in warmem Aether dagegen leicht löslich. 1 Gr. saures Bleisalz löst sich in circa 17 CC. kochendem Aether; bei 16° C. dagegen erfordert 1 Gr. Bleisalz circa 450 CC. Aether zur Lösung. Das neutrale und basische Bleisalz verhält sich wie das saure; es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Aether.

Bei Prüfung der Löslichkeit in andern Lösungsmitteln zeigte sich das erucasäure Blei mässig löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem; sehr leicht löslich in heissem Benzol, schwer löslich in kaltem; ziemlich leicht löslich in heissem Aceton, schwer löslich in kaltem.

Eine andere, weniger reine Säureportion, die bei 29 bis 30° C. schmolz, gab im Mittel von mehreren Verbrennungen 76,8 $\frac{1}{2}$ C. und 12,2 $\frac{1}{2}$ H.

Eine dritte Säureportion, die bei 28° C. schmolz, gab im Mittel 75,3 $\frac{1}{2}$ C. und 12,3 $\frac{1}{2}$ H; einige Baryumbestimmungen ergaben im Mittel 16,3 $\frac{1}{2}$ Ba.

Obwohl der Kohlenstoffgehalt dieser zwei Säureportionen um 1,3 und 2,8 $\frac{1}{2}$ von der Zusammensetzung der Erucasäure abweicht, bin ich doch geneigt, sie für dieselbe Säure zu halten, nur mehr oder weniger verunreinigt durch Sauerstoffabsorption aus der Luft.

Die letzten Fällungen, die aus schmierigen halbfüssigen Massen bestanden, wurden nicht genauer untersucht.

Bei der Verarbeitung einer zweiten Portion Oel wurde das Bleipflaster dargestellt und mit warmem Aether ausgezogen, wobei nur 5 $\frac{1}{2}$ des Pflasters ungelöst blieben. Aus dem in Aether löslichen Bleisalz wurde die Säure abgeschieden und in das Natronsalz übergeführt; letzteres wurde in Weingeist gelöst und partiell mit weingeistiger Lösung von Bleizucker gefällt; nahezu die Hälfte wurde als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, das Uebrige als schmierige, halbfüssige Masse. Die ersten Niederschläge lieferten reine Erucasäure mit dem Schmelzpunkt 33° C. Das Glycerin wurde in nahezu theoretischer Menge erhalten. Das Traubenkernöl besteht also aus den Glycerin-

^{*)} Ann. Chem. Pharm. 1867. Bd. 148 S. 41.

^{**)} Ann. Chem. Pharm. 1868. Bd. 127 S. 182.

^{***)} Ann. Chem. Pharm. 1858. Bd. 87 S. 188.

verbindungen von Palmitinsäure, Stearinsäure, Erucasäure und einer Säure (oder Säuregemenge), deren Blei- und Barytsalz eine schmierige Masse ist. Die beiden ersten Säuren sind in sehr geringer Menge vorhanden; die Erucasäure macht ungefähr die Hälfte des Säuregemenges aus. —

Nach Websky und Haussknecht verwandelt sich die Erucasäure durch salpetrige Säure in eine höher schmelzende Modifikation von gleicher Zusammensetzung, die wohl als polymere Säure aufzufassen ist; Otto konnte diese Modifikation nicht erhalten.

Erucasäure wurde zum Schmelzen erwärmt und einige Sekunden lang salpetrige Säure eingeleitet; in heissem Alkohol gelöst, krystallisierte die Säure beim Erkalten in schönen glänzenden sternförmig gruppirten Krystallen, deren äusserer Habitus gänzlich verschieden war von dem der ursprünglichen Säure; unter dem Mikroskop zeigte sie eine ganz andere Krystallform, anscheinend dem monoklinischen System angehörend. Die Säure schmilzt bei 56° C. Websky und Haussknecht gaben den Schmelzpunkt der Brassidinsäure zu 60° C. an.

Das Bleisalz der Brassidinsäure ist äusserst schwer löslich in warmem Aether.

Versuche, das Traubenkernöl selbst durch salpetrige Säure in eine feste Modifikation zu verwandeln, gelangen nicht; das Oel wurde nur dickflüssig und trübe.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Erucasäure. Zur Aufklärung der Constitution der Erucasäure schien mir ein Schmelzversuch mit Kalihydrat von besonderem Interesse zu sein; ein solcher war von Otto mit negativem Erfolg angestellt worden.

75 Gr. Erucasäure (Schmelzpunkt 33° C.) wurden in das Kalisalz übergeführt und mit 180 Gr. Kalihydrat und etwas Wasser geschmolzen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Seife mit Kochsalz abgeschieden, mit Salzsäure zersetzt, die feste fette Säure abgehoben, mit Wasser umgeschmolzen, in heissem Alkohol gelöst und mehrmals umkrystallisirt.

Bei raschem Auskrystallisiren erhält man Nadeln, die sternförmig, büschel- oder baumförmig gruppirt sind, bei langsamem Auskrystallisiren dünne Krystallplättchen mit ziemlich gut ausgebildeten Flächen und Kanten.

Die Säure schmilzt bei 73° C.

Vier Verbrennungen gaben im Mittel 77,0% C und 12,6% H. Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, verlangt 76,9% C und 12,8% H.

Zwei Baryumbestimmungen ergaben 17,8 und 17,9% Ba, arachinsaurer Baryt verlangt 18,0% Ba.

Gössmann's Arachinsäure schmilzt bei 75° C.

Es wurden 37 Gr. reine farblose Säure und 4,5 Gr. unreine ge-

färbte erhalten, zusammen 41,5 Gr.; theoretisch sollen aus 75 Gr. Erucasäure 69,2 Gr. Arachinsäure entstehen.

Um die flüchtige Säure zu gewinnen, wurden die Flüssigkeiten, in denen sie enthalten sein konnte, mit Salzsäure angesäuert und destillirt. Das Destillat wurde mit Barythydrat neutralisirt, zur Trockne abgedampft und mit heissem Alkohol ausgezogen; die Menge des ausgezogenen Barytsalzes war eine so geringe, dass es nicht möglich war, die Natur der Säure festzustellen; das in Alkohol Unlösliche bestand aus Chlorbaryum.

Theoretisch hätten aus 75 Gr. Erucasäure 13,3 Gr. Essigsäure entstehen sollen.

Um die Natur der flüchtigen Säure festzustellen, wurde noch ein zweiter Schmelzversuch vorgenommen.

98 Gr. Erucasäure wurden in das Kalisalz übergeführt und mit 200 Gr. Kalihydrat und etwas Wasser mit der grössten Vorsicht erhitzt, so lange, als es gerathen schien, ohne dass organische Substanz zerstört wurde.

Die Schmelze wurde wie bei dem ersten Schmelzversuch behandelt, nur wurde die Anwendung von Kochsalz unterlassen und anstatt Salzsäure Schwefelsäure genommen. Die Flüssigkeiten, in denen die flüchtige Säure enthalten sein konnte, wurden destillirt. Das Destillat wurde von 36 CC. Normalkalilösung neutralisirt, was 2,2 Gr. Essigsäure entsprechen würde; theoretisch sollten aus 98 Gr. Erucasäure 17,4 Gr. Essigsäure entstehen.

Das Kalisalz wurde nach dem Einengen mit Silberlösung gefällt und der Niederschlag aus heissem Wasser unkrystallisirt; das Silbersalz gab $64,1\frac{1}{2}$ Ag; essigsaures Silber verlangt $64,6\frac{1}{2}$ Ag.

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ zerfällt also beim Schmelzen mit Kalihydrat in Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ und Essigsäure $C_2H_4O_2$.

Es ist bemerkenswerth, dass die Erucasäure durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat in zwei unsymmetrische Bruchstücke zerfällt, während die von der Erucasäure sich ableitende Behenolsäure durch Salpetersäure in zwei gleiche Hälften mit je 11 Kohlenstoffatomen gespalten wird; ähnliches findet bei der Oelsäure statt; bei der von der letzteren sich ableitenden Stearolsäure wurde von Overbeck eine Spaltung mit Salpetersäure, von Marasse eine mit schmelzendem Kalihydrat ausgeführt; bei ersterer Spaltung ergaben sich zwei gleiche Bruchstücke mit je 9 Kohlenstoffatomen; bei letzterer 2 Bruchstücke, das eine mit 16, das andere mit 2 Kohlenstoffatomen; bei stärkerem Erhitzen zerfällt das Bruchstück mit 16 Kohlenstoffatomen in zwei weitere mit 14 und 2 Kohlenstoffatomen.

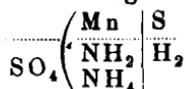
Die Spaltungen, die von schmelzendem Kalihydrat und von Salpetersäure hervorgebracht werden, erfolgen an ganz verschiedenen Stellen des Molecüls.

Die Traubenkerne finden in der Praxis des Weinbaubetriebes in der Regel keine Verwerthung, eine technische Verarbeitung derselben auf Oel, das ein gutes Speiseöl sein soll und auf Gerbsäure, von der sie 5—6 % enthalten, würde sich vielleicht verlohnen. Die Gerbsäure der Traubenkerne findet in Verbindung mit Hausenblase Verwendung als treffliches Schönungsmittel für Weine, besonders für feinere Weine, bei welchen gewöhnliche Gerbsäure nicht verwendet werden kann.

132. F. Muck: Ueber eine neue Bildungsweise der Trithionsäure.

(Eingegangen am 9. Mai.)

In Heft II. 1869 der Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde sprach ich bei Gelegenheit der ersten Mittheilung meiner Versuche über Mangansulfid die Vermuthung aus, dass das Auftreten von Schwefelwasserstoff bei Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Mangansulfid durch Bildung eines „Manganammoniumsulfats“ vielleicht bedingt sei, etwa in folgender Weise:



Damals hatte ich der gleichzeitigen Entwickelung von Ammoniak keine wesentliche Bedeutung beilegen zu müssen geglaubt, da eine Lösung von Ammoniumsulfat beim Kochen für sich schon Ammoniak entwickelt. Die weitere Untersuchung ergab aber, dass die Einwirkung schon in der Kälte leicht stattfindet und die resultirende Lösung:

- 1) nicht mehr lediglich Sulfat, sondern noch eine andere Säure des Schwefels,
- 2) Mangan und freies Ammoniak in erheblicher Menge enthält, und
- 3) in Berührung mit Mangansulfid, aber nicht ohne dieses, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entwickelt, aber *nota bene* kein Ammoniumsulfid enthält.

Die Farbe des rein fleischrothen Mangansulfids geht in eine grau-violette über, und der so gefärbte Körper löst sich in kalter Essigsäure unter Hinterlassung eines schwärzlichen Rückstandes (ein Manganoxyd?), auf welchen ich zurückkommen werde.

Die Lösung giebt die allen Polythionsäuren gemeinsam zukommenden Reactionen, d. h. sie reducirt Chamäleon (unter Ausscheidung von Superoxyd) in beträchtlichem Maasse, fällt aus Kupfersalzen erst nach längerem Kochen Schwefelkupfer, zeigt aber nicht das charakteristische Verhalten der Hyposulfite gegen Kupfersalze beim Kochen und wenn jene in grossem Ueberschuss vorhande .: