

287. A. Fitz: Ueber das Traubenkernöl.

(Eingegangen am 27. November.

I.

Die Traubenkerne enthalten 15—18%*) eines fetten Oeles, über dessen chemische Natur keine bemerkenswerthen Angaben vorliegen.

Das bei dieser Arbeit benützte Material stammt aus Dürkheim a. H., hauptsächlich wohl von der Traubensorte Oesterreicher.

Das Oel erstarrt bei Winterkälte; ein eingesenktes Thermometer zeigt bei beginnendem Schmelzen $+ 3^{\circ}$ C.; bei $+ 8^{\circ}$ C. ist ein kleiner Theil noch fest; bei $+ 11^{\circ}$ ist die ganze Masse flüssig.

Einige C. C. Oel wurden mit circa dem 6- bis 8-fachen Volumen heissem absol. Alkohol behandelt, das Gelöste abgegossen und dies wiederholt, bis schliesslich alles gelöst war. Aus der letzten Lösung schied sich beim Erkalten eine kleine Menge farbloser Krystalle ab, die bei Zimmertemperatur nicht schmolzen (Tripalmitin, Tristearin).

Bei der trockenen Destillation zersetzt sich das Oel unter Verbreitung von Acroleingeruch.

475 Grm. Oel wurden mit Kalilauge einige Stunden gekocht, mit Kochsalz ausgesalzen; die Seife in heissem Wasser gelöst und mit Chlorbaryum gefällt.

Die Barytseife wurde mit Wasser ausgewaschen und wiederholt mit grösseren Mengen von heissem absolutem Alkohol behandelt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Alkohol kleine Mengen von Barytsalzen als weisse, amorphe Pulver ab.

Um einen vorläufigen gröberen Anhaltspunkt zu haben, wurden von diesen Salzen einige Baryumbestimmungen gemacht.

Die Barytsalze waren wasserfrei und gaben nach der Reihenfolge, in der sie durch Ausziehen mit Alkohol erhalten wurden, folgende Zahlen: 1) 17,7% Ba, 2) 18,2% Ba, 3) 19,0% Ba. Die Bariumgehalte der Oelsäurereihe von der Oelsäure bis zur Erucasäure liegen zwischen 19,6 und 16,9, die der Palmitinsäurereihe von der Palmitinsäure bis zur Stearinsäure zwischen 21,2 und 19,5.

Die Menge der durch Behandeln der Barytseife mit heissem Alkohol ausgezogenen Barytsalze war eine äusserst geringe. Dagegen hinterliess der Alkohol beim Abdestilliren eine ziemlich beträchtliche Menge von unverseift gebliebenem Oel, das nun für sich verseift und untersucht wurde.

Die Untersuchung dieses Oels soll im Folgenden zunächst beschrieben werden.

Das Oel wurde mit verdünnter Kalilauge lange Zeit gekocht, die Seife ausgesalzen, abgehoben, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure

*) Nessler, Wochenblatt des landw. Vereins in Baden 1869, S 321.

erwärmt; die aufschwimmende Säure nach dem Erstarren abgenommen, durch Waschen mit Wasser von anhaftender Schwefelsäure befreit, in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Lösung von Bleizucker partiell gefällt.

Die zwei ersten Fällungen sind flockige, weisse Niederschläge, die zwei letzten schmierige, halbflüssige Massen. Die erste Fällung war zum weitaus grössten Theil, alle übrigen vollständig und leicht in warmem Aether löslich.

Der in Aether unlösliche Theil der ersten Bleisalzfüllung wurde mit Wasser und Salzsäure erwärmt: die aufschwimmende Säure nach dem Erstarren abgenommen, durch Waschen mit Wasser von Salzsäure und Chlorblei befreit und aus heissem Alkohol einige Male umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei 64° C.

Sie ist nach den Analysen ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure. Ein Gemenge von $\frac{1}{4}$ Palmitinsäure und $\frac{3}{4}$ Stearinsäure schmilzt bei 64° C.

Der in Aether lösliche Theil der ersten Fällung wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und geschüttelt; mit dem Zusatz von Salzsäure wurde so lange fortgefahren, bis eine herausgenommene Probe der ätherischen Lösung bei Zusatz von Salzsäure kein Chlorblei mehr abschied. Die ätherische Lösung wurde abgehoben; die untere wässrige Flüssigkeit mit Aether durchgeschüttelt; letzterer wurde abgehoben und mit der ätherischen Lösung vereinigt; diese wurde einige Male mit Wasser durchgeschüttelt, um die Salzsäure zu entfernen, abgehoben und destillirt; als Rückstand blieb ölförmige Säure, die in der Kälte erstarrte. Die Säure in warmem Alkohol gelöst, krystallisirte in der Kälte in weissen Nadeln aus. Die Säure schmolz bei $30-31^{\circ}$ C.; sie wurde als zu unrein nicht analysirt.

Das Bleisalz der zweiten Fällung war vollständig und leicht in warmem Aether löslich. Die abgeschiedene Säure krystallisirt aus Alkohol in ausnehmend schönen, glänzenden Nadeln; unter dem Mikroskop schienen dieselben quadratische Prismen mit basischem Pinakoid zu sein. Die Säure schmilzt bei 34° C.

Schmelzpunkt und Analysen stimmen hinreichend mit der Zusammensetzung der *Erucasäure*. Die ungenauen Angaben, die über die Löslichkeit des erucasäuren 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**) und Hauseknecht***) ist das Bleisalz der Erucasäure unlöslich oder schwer löslich in Aether, nach Otto †) dagegen leicht

*) Ann. Chem. Pharm. 1849. Bd. 69. S. 1.

***) Journ. pr. Chem. 1858. Bd. 58. S. 461.

****) Ann. Chem. Pharm. 1867. Bd. 143. S. 40.

†) Ann. Chem. Pharm. 1863. Bd. 127. S. 182.

löslich; letzterer lässt auffallender Weise die entgegengesetzten Angaben von Darby und Websky ganz unberücksichtigt, obwohl Städeler *) die Unlöslichkeit des Bleisalzes in Aether als ein wesentliches Kriterium für die Identität der Darby'schen und Websky'schen Säure anführt.

Bei genauerer Untersuchung habe ich gefunden, dass beide entgegengesetzte Angaben mit Einschränkungen richtig sind; die Löslichkeit des Bleisalzes variirt nämlich sehr mit der Temperatur; in kaltem Aether ist das erucasaure Blei schwer löslich, fast unlöslich; in warmem Aether dagegen leicht löslich. 1 Grm. saures Bleisalz löst sich in ca. 17 CC. kochendem Aether; bei 16° C. dagegen erfordert 1 Grm. Bleisalz ca. 450 CC. Aether zur Lösung; diese Bestimmungen sind nur approximativ, doch für den Zweck, für den sie angestellt wurden, vollkommen ausreichend. 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 erucasaure 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.

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

Die oben erwähnte, mit Alkohol ausgekochte Barytseife wurde mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, die aufschwimmende Säure nach dem Erkalten abgenommen, zur Entfernung von anhaftender Schwefelsäure mit Wasser umgeschmolzen, nach dem Erstarren abgehoben, in Weingeist gelöst und mit Bleizucker partiell gefällt; von Zeit zu Zeit wurde die frei gewordene Essigsäure durch Kalilauge abgestumpft.

Die erste Fällung löste sich zum weitaus grössten Theil, die folgenden vollständig und leicht in warmem Aether.

Der in Aether unlösliche Theil der ersten Fällung bestand aus palmitinsäurem und stearinsäurem Blei.

Aus dem in Aether löslichen Theil der ersten Fällung wurde die Säure abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt, sie schmolz bei 28—29° C.; die der zweiten Fällung bei 29—30° C., die der dritten Fällung bei 28° C.

Die Säure der ersten Fällung wurde als zu unrein nicht analysirt; mehrere Verbrennungen, die mit den Säuren der zweiten und dritten Fällung vorgenommen wurden, gaben folgende Zahlen:

*) Ann. Chem. Pharm. 1853. Bd. 87. S. 133.

	auf Procente berechnet				im Durchschnitt
C	75,1	75,4	75,1	75,3	75,2
H	12,2	12,4	12,5	12,4	12,4

Zur Darstellung neutraler Barytsalze wurden verschiedene Methoden versucht und schliesslich bei der von Gottlieb *) angegebenen stehen geblieben. Die Säure wurde in absolutem Alkohol gelöst, frisch calcinirtes kohlen-saures Natron zugegeben, längere Zeit erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, und die alkoholische Lösung schwach alkalisch reagirt, abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und mit weingeistiger Lösung von essigsauerm Baryt versetzt, mit Weingeist, später mit Wasser ausgewaschen.

Obwohl der Gehalt dieser Säureportionen um 1,3 und 2,9% von der Zusammensetzung der reinen Erucasäure abweicht, bin ich doch geneigt, sie für dieselbe Säure zu halten, nur mehr oder weniger verunreinigt durch Sauerstoffabsorption aus der Luft und zum Theil vielleicht auch durch die neben Erucasäure vorhandene Säure (oder Säuregemenge), die mit essigsauerm Blei und mit essigsauerm Baryt schmierige, halbflüssige Niederschläge bildet.

Auf eine Verunreinigung der Säure durch Sauerstoffabsorption aus der Luft deutet ausser dem niedrigeren Schmelzpunkt der Umstand, dass die bei 28° C. schmelzende Säure der dritten Fällung mit Natriumamalgam in weingeistiger Lösung behandelt, eine Säure giebt, die bei 32° C., also 4° höher schmilzt, und dem äussern Ansehen nach viel reiner zu sein scheint, als die ursprüngliche Säure.

Der absorbirte Sauerstoff scheint nur lose gebunden zu sein und von nascirendem Wasserstoff weggenommen zu werden. Ferner stimmt mit einer Sauerstoffabsorption der Umstand, dass die Barytsalze nach dem Behandeln mit Aether einen höheren Baryumgehalt zeigen; das verunreinigende Salz scheint in Aether löslich zu sein.

Nach W. J. J. und Haussknecht verwandelt sich die Erucasäure, analog der Umwandlung von Oelsäure in Elaidinsäure, durch salpetrige Säure in eine höher schmelzende Modification von gleicher Zusammensetzung, die wohl als polymere Säure aufzufassen ist. Otto konnte die polymere Säure nicht erhalten.

Die bei 30 bis 31° C. schmelzende Säureportion wurde zum Schmelzen erwärmt und einige Sekunden lang salpetrige Säure eingeleitet; aus heissem Alkohol krystallisirt die Säure beim Erkalten in schönen, glänzenden, sternförmig gruppirten Krystallen, deren äusserer Habitus gänzlich verschieden von dem der ursprünglichen Säure ist, unter dem Mikroskop zeigt sie eine ganz andere Krystallform, anscheinend dem monoklinischen System angehörend.

*) Ann. Chem. Pharm. 1846. Bd. 57. S. 45.

Die Säure schmilzt bei 56° C. Websky und Haussknecht gaben den Schmelzpunkt der Brassidinsäure zu 60° C. an.

Leitet man längere Zeit, etwa 5–10 Minuten lang, salpetrige Säure ein, so erhält man eine unreinere Säure, wenigstens war der Schmelzpunkt auf 53° C. herabgedrückt.

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

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

In manchen Büchern findet sich die Angabe, dass das fette Oel der Traubenkerne, resp. die in dem Oel an Glycerin gebundenen Säuren, bei der Gährung sich in den Aethyläther verwandeln und zum Theil das Bouquet der Weine bilden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Abgesehen davon, dass das fette Oel wohl überhaupt gar nicht in den Most gelangt, ist der Aether der Erucasäure, die hier wohl allein in Betracht kommen kann, eine ölige Flüssigkeit, die einen sehr schwachen, allerdings angenehmen Geruch besitzt, der indess verschieden ist von dem irgend eines Weinbouquets.

Bei der Verarbeitung einer zweiten Portion Oel wurde folgender Weg eingeschlagen:

In einem geräumigen, eisernen Kessel wurden 985 Grm. Oel auf 130° C. erhitzt und 550 Grm. Bleiglätte, die mit wenig Wasser zu einem steifen Brei angerührt war, in kleinen Portionen zugegeben. Die Zersetzung des Oels ging unter Aufschäumen der Masse glatt und rasch vor sich. Schliesslich wurde noch ein Ueberschuss von circa 60 Gr. Bleiglätte zugefügt.

Das hellgrünlich gelbe Pflaster wog 1580 Grm.; es wurde mit ca. 6 Pfd. Aether bei Sommertemperatur übergossen; unter häufigem Umschütteln löste sich das Pflaster in kurzer Zeit zum grössten Theil; nachdem das Ungelöste sich abgesetzt hatte, wurde die überstehende klare, gelb gefärbte ätherische Lösung mit dem Heber abgenommen, der Rückstand mit 4 Pfd. Aether übergossen und öfter geschüttelt; nach dem Absitzenlassen wurde die ätherische Lösung abgenommen; der Rückstand wurde nochmals mit $\frac{3}{4}$ Pfd. Aether ausgezogen.

Der ungelöst gebliebene Rückstand wiegt 71 Grm.

Die drei ätherischen Lösungen wurden jede für sich mit verdünnter Salzsäure geschüttelt; die ätherischen Lösungen abgehoben, mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, um die Salzsäure zu entfernen und abdestillirt.

Aus der ersten ätherischen Lösung wurden 600 Grm. Chlorblei erhalten, aus der zweiten 43 Grm., aus der dritten 4 Grm.; zusammen 647 Grm.

Um das Glycerin zu gewinnen, wurde der in Aether unlösliche

Rückstand mit Wasser geschüttelt und abfiltrirt; das Filtrat wurde, zuerst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad, abgedunstet und hinterliess eine dickflüssige, süss schmeckende Flüssigkeit, die 13 Grm. wog. Ferner wurden die vereinigten Waschwässer, die beim Schütteln der ätherischen Lösungen der fetten Säuren mit Wasser erhalten wurden, abgedunstet, die Salzsäure mit Bleiweiss neutralisirt, auf dem Wasserbad nahezu zur Trockne abgedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Das alkoholische Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols 71 Grm. einer syrupartigen Flüssigkeit, die wohl nur Glycerin sein konnte, die indessen stark gefärbt war und unangenehm schmeckte. Die Gesamtmenge an erhaltenem Glycerin würde dann 84 Grm. betragen. Das Glycerin, das in reinem Aether unlöslich ist, scheint sich also in ätherischer Bleipflasterlösung zu lösen.

Die ätherischen Lösungen der Säure wurden abdestillirt, die gelb gefärbte Säure mit wässrigem Ammoniak und Zusatz von etwas Alkohol gekocht und mit Chlorbaryum gefällt. Das gelblich gefärbte Barytsalz wurde durch Decantation mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure unter mässigem Erwärmen zersetzt; die abgeschiedene Säure mit Wasser mehrmals umgeschmolzen.

Die Säure wog 875 Grm.; sie wurde in 60 $\frac{1}{2}$ Weingeist gelöst und 113 Grm. Aetznatron zugegeben; die Flüssigkeitsmasse betrug 12 Liter; in derselben bleibt ein kleiner Theil der Natronseife ungelöst; da das ungelöste schön weiss aussah und ein reines Salz zu sein schien, wurde es auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Weingeist ausgewaschen; es wog lufttrocken 94 Grm. Die daraus abgeschiedene, aus Alkohol umkrystallisirte Säure schmolz bei 33° C. Sowohl das neutrale, als das saure Bleisalz zeigte sich leicht löslich in warmem Aether, unlöslich in kaltem.

Die Natronseifelösung wurde mit weingeistiger Bleizuckerlösung partiell gefällt; zu diesem Zweck wurde 1 Pfd. Bleizucker in 8 $\frac{1}{2}$ Liter 60 $\frac{1}{2}$ Weingeist gelöst.

Die erste Fällung mit $\frac{1}{2}$ Liter Bleizuckerlösung wurde auf ein Filter gebracht, mit kaltem Weingeist ausgewaschen und wog lufttrocken 93 Grm.

Die daraus abgeschiedene Säure schmolz ebenfalls bei 33°; das Bleisalz war leicht löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Aether.

Die zweite Fällung mit 1 Liter Bleizuckerlösung wog 134 Grm.; die dritte mit derselben Menge Bleizuckerlösung 126 Grm.

Die vierte Fällung bestand ausser einer geringen Menge weisser Flocken wesentlich aus einer halbflüssigen, schmierigen Masse, die zur Untersuchung wenig einladend aussah; mit essigsaurem Baryt erhält man ebenfalls nur schmierige Massen.

Das Traubenkernöl besteht also aus den Glycerinverbindungen von Palmitinsäure, Stearinsäure, Erucasäure und einer Säure (oder Säuregemenge), deren Blei- und Barytsalze schmierige Massen sind. Palmitinsäure und Stearinsäure sind in sehr geringer Menge vorhanden; Erucasäure bildet ungefähr die Hälfte der Säuren. —

Die Traubenkerne finden in der Praxis des Weinbaubetriebs in der Regel keine Verwerthung; eine technische Verarbeitung derselben auf Oel und auf Gerbsäure (von letzterer enthalten sie 5–6%) würde sich vielleicht verlohnen. Die Gerbsäure der Traubenkerne ist (in Verbindung mit Hausenblase) das geeignetste Schönungsmittel für Weine, besonders für feinere Weine, bei denen gewöhnliche Gerbsäure nicht verwendet werden kann.

Geschrotene, durch Wasser von Gerbsäure befreite Traubenkerne, wurden von Nessler als Viehfutter empfohlen.

II.

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 Grm. Erucasäure (Schmelzpunkt 33° C.) wurden in das Kalisalz übergeführt und mit 182 Grm. Aetzkali und etwas Wasser in einer eisernen Schale erhitzt; es schien lange keine Einwirkung stattzufinden; bei stärkerem Erhitzen trat plötzlich eine heftige Reaction ein, wobei sich weisse Dämpfe entwickelten und ein Theil der Substanz verkohlte; indessen betrug die Menge der gebildeten Kohle, wie sich später zeigte, nur 2 Grm.

Die Schmelze wurde mit Wasser zu einem Seifenleim aufgeköcht und ausgesalzen; die abgehobene Seife noch einige Male gelöst und ausgesalzen.

Die Seife wurde in heissem Wasser gelöst; die fette Säure mit Salzsäure abgeschieden, die aufschwimmende Masse abgehoben, durch wiederholtes Kochen mit Wasser die überschüssige Salzsäure entfernt, und mit heissem Alkohol ausgezogen; aus dem Filtrat fällt beim Erkalten schöne weisse Säure aus.

Es wurden 37 Grm. reine Säure erhalten und dann noch aus den Mutterlaugen 4,5 Grm. gefärbte, unreine Säure, zusammen 41,5 Grm.

Unter dem Mikroskop zeigte sich die Säure, wenn sie rasch auskrystallisirt war, in Nadeln, die sternförmig, büschel-, manchmal auch baumförmig gruppirt sind; bei langsamem Auskrystallisiren in dünnen Krystallplättchen, mit ziemlich gut ausgebildeten Flächen und Kanten.

*) Ann. Chem. Pharm. 1863. Bd. 127. S. 185.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigten drei verschiedene Säureportionen die Schmelzpunkte 69° , $70\frac{1}{4}^{\circ}$, $70\frac{1}{4}^{\circ}$ C.

Um eine möglichst reine Säure für die Schmelzpunktbestimmung zu gewinnen, wurden 3 Grm. Säure in einem grossen Ueberschuss von Alkohol gelöst und bei Siedhitze mit 1 Grm. in Alkohol gelösten Bleizuckers versetzt; bei Siedhitze entstand kein Niederschlag; beim Erkalten fiel das Bleisalz aus, das abfiltrirt und ausgewaschen wurde; die abgeschiedene und umkrystallisirte Säure schmilzt bei $71\frac{1}{2}^{\circ}$ C.; da möglicherweise der Säure eine kleine Menge ihres Aethyläthers beigemischt war, der den Schmelzpunkt beeinflussen konnte, so wurde die Säure in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilösung gekocht; nach dem Verjagen des Alkohols die Säure abgeschieden und umkrystallisirt, sie schmolz jetzt bei $72\frac{3}{4}^{\circ}$ C.; nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 73° C.

Einige Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

	Procent		im Durchschnitt		
C	77,1	77,0	76,9	77,1	77,05
H	12,5	12,6	12,5	12,7	12,65

Arachinsäure $C^{20}H^{40}O^2$ verlangt 76,9 C und 12,8 H.

Zwei Baryumbestimmungen ergaben 17,8 und $17,9\frac{1}{2}$ Ba.

Arachinsaurer Baryt verlangt $18,0\frac{1}{2}$ Ba.

Gössmann's Arachinsäure schmilzt bei 75° C.

Theoretisch sollten aus 75 Grm. Erucasäure 69,2 Grm. Arachinsäure entstehen; erhalten wurden 41,5 Grm.

Um die flüchtige Säure zu gewinnen, wurden die Flüssigkeiten, in denen sie enthalten sein konnte, mit Salzsäure angesäuert und abdestillirt. Das Destillat roch nach Buttersäure, auf der Oberfläche schwammen kleine Oeltröpfchen in geringer Menge; eine Probe des Destillats, mit Alkohol und etwas Schwefelsäure versetzt, entwickelte nach kurzer Zeit einen angenehmen Geruch nach Buttersäure-Aether und Essigsäure-Aether.

Das Destillat wurde mit Baryhydrat neutralisirt, abgedampft, zuletzt auf dem Wasserbad und mit heissem absolutem Alkohol mehrmals ausgezogen; die Menge des ausgezogenen Barytsalzes war so gering, dass es nicht möglich war, die Natur der Säure festzustellen. Das in absolutem Alkohol Unlösliche bestand aus Chlorbaryum.

Theoretisch hätten aus 75 Grm. Erucasäure 13,3 Grm. Essigsäure entstehen sollen; den erhaltenen 41,5 Grm. Arachinsäure würden 7,9 Grm. Essigsäure entsprechen.

Die Ursache, warum eine so geringe Menge flüchtiger Säure erhalten wurde, schien daran zu liegen, dass bei der hohen Temperatur des Schmelzversuchs die Essigsäure in Methylwasserstoff und Kohlensäure zersetzt worden war. Es wurde deshalb noch ein zweiter Schmelzversuch vorgenommen.

98 Grm. Erucasäure wurden in das Kalisalz übergeführt und mit 200 Grm. Kalihydrat und etwas Wasser vorsichtig erhitzt; nachdem die Wasserstoffentwicklung aus der Schmelze kurze Zeit angedauert hatte, wurde das Erhitzen unterbrochen, eine Probe herausgenommen und die fette Säure daraus abgeschieden; dieselbe schmolz schon von der Wärme der Hand; die Erucasäure war demnach grösstentheils noch unverändert.

Es wurde von Neuem mit grösster Vorsicht erhitzt, so lange als es gerathen schien, ohne dass organische Substanz zerstört wurde. Aus einer herausgenommenen Probe wurde die Säure abgeschieden, die nach dem Waschen mit kaltem Alkohol nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 57° C. schmolz.

Obwohl offenbar noch ein Theil der Erucasäure unverändert geblieben war, wurde das Erhitzen nicht erneuert, da bei fortgesetztem Schmelzen die flüchtige Säure möglicherweise hätte zersetzt werden können.

Die Schmelze wurde in eine Retorte gebracht, in heissem Wasser gelöst, so viel Schwefelsäure zugegeben, dass alles Kali in saures Salz übergeführt wurde, die aufschwimmende Säure abgenommen und die Flüssigkeit destillirt, der Retorteninhalt mit Wasser versetzt und zum zweiten Male destillirt; dann wurde nochmals nach Zusatz von Wasser und von einem neuen Ueberschuss von Schwefelsäure destillirt. Da die abgegebene, fette Säure möglicherweise flüchtige Säure enthalten konnte, wurde sie mit Wasser mehrmals umgeschmolzen und die Waschwässer destillirt.

Die vereinigten Destillate wurden von 36 CC. Normal-Kalilösung neutralisirt, was 2,2 Grm. Essigsäure entsprechen würde. Theoretisch sollten aus 98 Grm. Erucasäure 17,4 Grm. Essigsäure entstehen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass bei diesem Schmelzversuch ein Theil der Erucasäure unverändert geblieben war.

Die neutralisirte Flüssigkeit wurde abgedampft, zuletzt auf dem Wasserbad, in wenig Wasser gelöst und mit Silberlösung gefällt; der mit wenig kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag ist äusserst lichtempfindlich; mit heissem Wasser behandelt wird ein Theil des Silbersalzes unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt; aus dem Filtrat fällt beim Erkalten ein weisses, krystallisirtes, gegen Licht unempfindliches Salz aus; bei nochmaligem Auskochen mit Wasser wurde nichts merkliches mehr ausgezogen.

Das mit heissem Wasser ausgezogene Silbersalz gab folgende Zahlen: 0,3046 Grm. Substanz gaben 0,1952 Ag, entsprechend 64,1 $\frac{1}{2}$ Ag; essigsaures Silber verlangt 64,6 $\frac{1}{2}$ Ag.

In den Retorten-Rückständen konnte eine nicht flüchtige Säure, etwa Oxalsäure, nicht nachgewiesen werden; indess verdiente bei einer etwaigen Wiederholung des Schmelzversuchs das Suchen nach dieser

Säure Berücksichtigung. Varrentrapp fand bei seinen Schmelzversuchen mit Oelsäure ausser Palmitinsäure und Essigsäure eine kleine Menge Oxalsäure.

Die feste Fettsäure wog 43 Grm.; die rohe Säure schmolz bei 46° C.; durch Waschen mit kaltem Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 69° C.; durch weiteres Reinigen würde der Schmelzpunkt sicher noch höher gestiegen sein.

Vielleicht gelingt es, bei Schmelzversuchen mit kleineren Portionen, etwa mit je 10 Grm. Säure, die flüchtige Säure in grösserer Menge zu gewinnen.

Die Erucasäure zerfällt also beim Schmelzen mit Kalihydrat in Arachinsäure und Essigsäure.

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 zwei 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 im Molekül.

268. H. v. Gegerfelt: Ueber den sogenannten Glycerinäther.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 1. Decbr.)

Seit einiger Zeit bin ich mit der Untersuchung eines Productes beschäftigt, welches ich aus den Rückständen von der Rohdarstellung des Allylalkohols erhalten habe. In dem letzten Supplementhefte (VIII) der Annalen findet sich nun eine Mittheilung von Linnemann und Zotta über einen durch Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin entstehenden Körper, welche mich veranlasst, meine bis jetzt gemach-

*) Ann. Chem. Pharm. 1867. Bd. 43. S. 146.

**) Ann. Chem. Pharm. 1866. Bd. 140. S. 62.

***) Diese Berichte II. 361.