

holische Kalilauge (Salzsäure war in diesem Falle leider unanwendbar) fiel noch unbefriedigender aus; es entstand eine braune, sich bei Luftzutritt sofort lebhaft grün, beim Ansäuern roth färbende Flüssigkeit, aus der nur in einem Falle kleine Mengen einer in Nadeln krystallisirenden Säure isolirt werden konnten. Dieselbe erwies sich durch ihren Schmelzpunkt ($176\text{--}177^\circ$) als Anissäure.

Ich habe ferner versucht, das durch trockne Destillation der Bromanissäure mit Alkalien entstehende Bromanisol auf dem früher angegebenen Wege in eine Methoxybenoëssäure überzuführen. Die Bromanissäure, welche man am besten durch Bromiren der Anissäure unter heissem Wasser darstellt, schmilzt im reinen Zustande bei 213 bis 214° . Da die Ausbeute von Bromanisol aus derselben eine äusserst geringe ist (am höchsten fand ich sie noch bei Destillation mit Natronkalk, jedoch entsteht auch hierbei wesentlich Phenol), liess ich mich verleiten, auch ein etwas niedriger schmelzendes und vielleicht durch Isomere verunreinigtes Material anzuwenden und erhielt in Folge dessen ein unklares Resultat. Das erhaltene Bromanisol zersetzte sich mit Jodmethyl und Natrium nur äusserst träge beim Erwärmen und erwies sich freilich schon hiedurch von dem aus Paranitrophenol erhaltenen, bei welchem die Reaction, einmal eingeleitet, stürmisch verläuft, verschieden; bei der Oxydation des entstandenen Cresolmethyläthers konnten aber nur Spuren einer hochschmelzenden ($160\text{--}170^\circ$) Säure aufgefunden werden (Anissäure?). Nimmt man an, dass die Bromanissäure der Nitroanissäure entsprechend constituirt ist, OCH_3 und Br also in der 1.2 Stellung enthält, so wäre die Verbrennung einer etwa vorübergehend entstandenen Ortho-Methoxybenzoëssäure erklärlich.

Königsberg i. Pr., Universitäts-Laboratorium, den 15. Juli 1874.

289. K. Zaleski: Ueber die Identität der Walter'schen Moringasäure mit der Oelsäure.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Im chemischen Laboratorium des technischen Instituts zu Krakau fand Prof. Radziszewski eine authentische Sammlung von Präparaten, die vor Jahren von Walter dargestellt worden sind, und darunter eine ansehnliche Menge Moringasäure¹⁾. Aufgefordert von

¹⁾ Walter erhielt die Moringasäure neben der Behensäure und anderen fetten Säuren aus dem Behenöl, dem fetten Oel der Behennüsse (*Moringa aptera*). Nach der von Walter ausgeführten Analyse, wobei er 74.9 pCt. C, 11.8 pCt. H und 13.3 pCt. O erhielt, entspricht dieser Säure die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Ihr specifisches Gewicht = 0.908 bei 12.5 pCt. C. *Comptes rendus* Bd. XXII, S. 1145 und *Annalen der Chemie u. Pharmacie* Bd. LX 272.

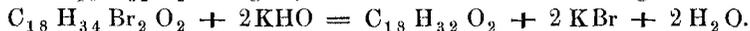
Prof. Radziszewski, unternahm ich unter seiner Leitung einige Versuche, welche eine Aufklärung über das Verhalten der Moringasäure gegen gewisse chemische Agentien, sowie den möglicherweise bestehenden Zusammenhang zwischen der Moringa- und der Oelsäure zum Zwecke hatten.

Boudet zeigte schon im Jahre 1832, dass die Oelsäure unter Einwirkung salpetriger Säure sich in einen festen isomeren Körper, die Elaïdinsäure, verwandelt; gestützt auf diese Thatsache, wollte ich erfahren, wie sich die Walter'sche Moringasäure unter diesen Bedingungen verhält. Einige Blasen salpetriger Säure, eingeleitet in gekühlte Moringasäure, reichten schon aus, um sie in einen festen, gelblichen Körper zu verwandeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, hierauf aus Aetheralkohol, scheidet sich der Körper in gelblichen, warzenförmigen Krystallen aus. Um ihn chemisch rein zu erhalten, trocknete ich ihn über Schwefelsäure, filtrirte durch Thierkohle, und nach zweimaligem Umkrystallisiren schied er sich aus Aetheralkohol in warzenförmigen, aus reinem Alkohol in schuppenförmigen Krystallen aus. Der so erhaltene Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 49° C. 0.2201 Grm. der Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.6104 Grm. CO₂ und 0.2381 Grm. H₂O, was entspricht 75.64 pCt. C und 11.99 pCt. H. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung, sowie die Resultate der Analyse zeigen zur Genüge seine Identität mit der Elaïdinsäure und führen zum Schlusse, dass Walter eine unreine Oelsäure irrthümlich für eine neue Verbindung (die Moringasäure) hielt.

C. Overbeck's ausführliche Arbeiten über die Oelsäure¹⁾ haben gezeigt, dass die Oelsäure, unter geeigneten Bedingungen mit Brom behandelt, ein Additionsprodukt, das Bibromid der Oelsäure



liefert, welches durch Behandlung mit Aetzkali hierauf in die Stearolsäure C₁₈H₃₂O₂ übergeht, und zwar nach der Gleichung:



Denselben Weg einschlagend, versetzte ich kühl gehaltene Oelsäure (Walter's Moringasäure) mit Brom (zwei Atome), worauf die Säure eine dickere Consistenz und eine rothe Färbung annahm. Um den Bromüberschuss zu entfernen, setzte ich nach vollendeter Reaktion eine wässrige Aetzkalilösung hinzu und löste die gebildete Seife in Weingeist. Die alkoholische Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt, scheidet die Bromverbindung in Gestalt eines dunkelbraunen Oels aus. Man wäscht dieselbe mehrmals mit Wasser, löst in Aether auf, und nach Entfernung desselben mittelst Destillation trocknet man über Schwefelsäure. Die so erhaltene Verbindung ist

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CLX, S. 39.

vollkommen identisch mit dem von Overbeck beschriebenen Bibromid der Oelsäure; um aber in der Beziehung jeden möglichen Zweifel zu beseitigen, behandelte ich das Bibromid mit einer alkoholischen Aetzkalilösung und zwar zuerst in einem offenen Kolben und hierauf mit einer frischen Menge Aetzkali in einer dicht verschlossenen Champagnerflasche bei einer Temperatur von 100° C. sechs Stunden lang. Sodann entfernte ich durch Filtration das ausgeschiedene Bromkalium und versetzte das Filtrat mit Salzsäure; es schied sich eine dicke, ölige Flüssigkeit aus, die nach einiger Zeit erstarrte. Um diesen Körper zu reinigen, wurde er in Weingeist gelöst und so lange Wasser zugesetzt, als keine bleibende Trübung entstand. Aus dieser Lösung krystallisirte eine Verbindung in feinen, langen Nadeln, welche nochmals aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt, einen Körper mit sämmtlichen Eigenschaften der Stearolsäure darstellen. Er schmilzt bei 48° C. Die Analyse des Bariumsalzes, dessen Zusammensetzung nach Overbeck der Formel $(C_{18} H_{31} O)_2 \left. \begin{array}{l} \\ Ba \end{array} \right\} O_2$ entspricht, ergab folgende Resultate: 0.1135 Grm. der Substanz gaben 0.038 Grm. Ba SO₄, äquivalent mit 0.0223 Ba = 19.64 pCt. Ba.

Indem ich so auf zwei verschiedenen Wegen zum Schlusse gelangte, welcher der Existenz der Walter'schen Moringasäure widerspricht, wollte ich noch die Veränderungen näher kennen lernen, die die Säure beim Schmelzen mit festem Aetzkali erleidet. Ein Theil dieser Verbindung, mit einem Ueberschusse von festem Aetzkali und etwas Wasser in einer Silberschale geschmolzen, wurde in eine braune Masse verwandelt. Dieselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; es bildete sich eine ölige Flüssigkeit, die in Kurzem zu einem festen Kuchen erstarrte. Der Kuchen wurde ausgepresst und mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, bis er schliesslich in Form von weissen Schuppen sich ausschied. Diese Verbindung schmilzt bei 69° C, ihre Analyse ergab Resultate, welche keinen Zweifel hegen lassen, dass ich mit reiner Palmitinsäure zu thun hatte, welche bekanntlich sich aus der Oelsäure neben der Essigsäure unter diesen Bedingungen bildet.

Palmitinsäure.	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₆	75	74.89
H ₃₂	12.5	12.55
O ₂	12.5	12.56.

Die von der unreinen Palmitinsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde abdestillirt, um im Destillat die gleichzeitig gebildete Essigsäure leichter nachweisen zu können. Die Menge derselben war aber so gering, dass ich sie nur qualitativ constatiren konnte. Der grösste Theil derselben hat sich wahrscheinlich in Folge zu starken Erhitzens mit

Aetzkali in kohlen-saures Kalium und Sumpfgas zersetzt, so dass ich nicht im Stande war, eine quantitative Bestimmung derselben durchzuführen.

Die angeführten Thatsachen beweisen unleugbar, dass die Walter'sche Moringasäure bloss eine unreine Oelsäure ist. Die obigen Untersuchungen zeigen ferner, dass im Falle, dass eine chemische Verbindung keine charakteristisch individuellen Eigenschaften besitzt, wie dies z. B. bei der Oelsäure der Fall ist, die Elementaranalyse nicht ausreicht, um eine bestimmte Aussage über die Zusammensetzung und chemische Natur des betreffenden Körpers zu geben, und erst das Studium der Derivate und Zersetzungsprodukte kann eine entscheidende Antwort dieser Frage liefern.

Universitätslaboratorium zu Lemberg, Juni 1874.

290. E. Bandrowski: Beitrag zur Constitution des Phenylbromäthyls.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Im 3. Hefte dieser Berichte (VII. Band) hat Prof. Radziszewski eine Untersuchung über die Constitution des Phenylbromäthyls veröffentlicht, wodurch nachgewiesen wurde, dass diesem die Formel $C_6H_5 \text{---} CHBr \text{---} CH_3$ zukommt. Ich bin nun im Stande, zu Gunsten dieser Anschauung einen weiteren Beweis zu liefern. Phenylbromäthyl, mit Toluol und Zinkstaub versetzt, liefert mit Leichtigkeit einen bei 278—280° C. constant siedendem Kohlenwasserstoff, dessen sp. Gewicht 0.98 beträgt, und dem nach den bei der Analyse erhaltenen Resultaten:

	Gefunden.		Berechnet.
C	91.74	C	91.83
H	7.69	H	8.17

die Formel $C_6H_5 \text{---} C_2H_4 \text{---} C_6H_4 \text{---} CH_3$ zukommt.

Um die relative Structur der Seitenkette C_2H_4 zu bestimmen, wurde der Kohlenwasserstoff einer Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure unterworfen. Das Produkt der Oxydation bestand aus zwei Körpern, worunter einer in vorwiegender Menge sich als Parabenzoylbenzoësäure $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} C_6H_4 \text{---} CO(OH)$ erwies (das Bariumsalz gab bei der Analyse 22.95 pCt. Ba anstatt der berechneten Menge 23.34 pCt. Ba), der andere sich aber so spärlich vorfand, dass eine eingehende Untersuchung unmöglich war.

Hiermit ist es abermals nachgewiesen, dass dem Phenylbromäthyl die Formel $C_6H_5 \text{---} CHBr \text{---} CH_3$ zukommt.

Lemberg, im Juni 1874.

Laboratorium des Prof. Radziszewski.