

Die Ausbeute an dem Nitril und damit auch an der Dimethylbernsteinsäure selber ist jedoch, auch wenn man das Erhitzen vermeidet, eine sehr unbedeutende, und in so fern empfiehlt sich die von uns angewandte Methode bis jetzt noch nicht zur Darstellung grösserer Mengen dieser Säure. Wir haben uns zwar bemüht, durch Anwendung der leicht rein und krystallisirt zu erhaltenden Doppelcyanide, wie Quecksilberkaliumcyanid oder Silberkaliumcyanid, eine bessere Ausbeute zu erzielen, ohne dass jedoch diese Bemühungen von einem Erfolg begleitet gewesen wären. Als Ursache dieser schlechten Ausbeute ist theils die durch das Cyankalium veranlasste Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung des indifferenten Bromisobutylens, theils aber auch der von Victor Meyer zuerst in bestimmter Weise constatirte elektro-negative Charakter der organischen Cyanüre, der natürlich bei Verbindungen, welche zwei Cyangruppen im Molekül enthalten, in noch stärkerer Weise zum Vorschein kommt und unter vorübergehender Bildung von Metallderivaten das Auftreten höherer Condensationsproducte veranlasst, anzusehen.

Wir beabsichtigen, unsere Versuche in der angedeuteten Richtung fortzusetzen, und hoffen, unter Berücksichtigung des letzteren Umstandes bald zu befriedigenden Resultaten bezüglich der Darstellung der Nitrile von zweibasischen Säuren zu gelangen.

Stuttgart. Organisches Laboratorium des Polytechnikums,
im Juni 1889.

330. Carl Hell und S. Twerdomedoff: Ueber das fette Oel von *Cyperus esculentus*.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Wurzelknollen von *Cyperus esculentus*, die sogenannten Erdmandeln, enthalten neben Zucker auch eine beträchtliche Menge von fettem Oel, das bis jetzt noch nicht näher untersucht zu sein scheint. Nachdem uns von befreundeter Seite eine grössere Quantität dieser Früchte zur Verfügung gestellt wurde, haben wir zunächst eine eingehende Untersuchung des fetten Oels derselben ausgeführt.

Zur Gewinnung des Oels wurden die gröblich zerstoßenen Früchte in einem grösseren Extractionsapparat mit leichtflüchtigem Petroläther vollständig extrahirt. Mehrere quantitativ ausgeführte Extraktionen ergaben im Mittel einen Fettgehalt von 27.1 pCt., was mit den früheren

Angaben von Munoz y Luna ¹⁾ (28 pCt.) gut übereinstimmt. Das nach dem Abdestilliren des Petroläthers auf dem Wasserbade zurückbleibende, hartnäckig noch Lösungsmittel zurückhaltende Oel hatte eine gelbe Farbe und besass einen nicht unangenehmen, etwas an gebrannten Zucker erinnernden Geruch. Es blieb bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und schied erst bei starker Abkühlung unter 0° eine geringe Menge fester Glyceride aus, die aber schon wieder beim Filtriren in Lösung gingen und bei der damals herrschenden warmen Temperatur nicht von dem Oel getrennt werden konnten. Es wurde daher auf eine Trennung der Glyceride als solcher verzichtet und das Ganze mit alkoholischem Kali verseift. Die Seife wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Kochsalz ausgesalzen, die ausgeschiedene krümlige Seife durch ein Tuch filtrirt, scharf abgepresst, nochmals in heissem Wasser gelöst, auf's Neue ausgesalzen, abgepresst und schliesslich die Seifenlösung mit Bleiacetat gefällt und das ausgeschiedene Bleipflaster so lange mit Aether ausgekocht, als noch erhebliche Mengen des Bleisalzes in Lösung gingen. Die klare Aetherlösung wurde mit starker Salzsäure versetzt, vom Chlorblei abgegossen und die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Oelsäure näher untersucht.

Wir führten zuerst den Nachweis, dass ausser Oelsäure keine andere Säure dieser Reihe zugegen war, indem wir mit einem Theil der so erhaltenen Oelsäure eine Reihe fractionirt krystallisirter Baryumsalze darstellten.

- I. Krystallisation: 0.640 g Baryumsalz gaben 0.169 g Baryumsulfat = 19.66 pCt. Baryum.
 - II. Krystallisation: 0.511 g Baryumsalz gaben 0.134 g Baryumsulfat = 19.63 pCt. Baryum.
 - III. Krystallisation: 0.420 g Baryumsalz gaben 0.1109 g Baryumsulfat = 19.59 pCt. Baryum.
- Oelsaures Baryum, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$, verlangt 19.88 pCt.

Ein anderer Theil dieser Oelsäure wurde durch Berührung mit salpetriger Säure in die feste Elaïdinsäure übergeführt und deren Schmelzpunkt leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol auf 44° gebracht, wie ihn die aus der reinen Oelsäure dargestellte Elaïdinsäure zeigt.

Eine dritte Portion der Oelsäure wurde mit Kalihydrat verschmolzen und hierbei das Auftreten von reiner, bei 62° schmelzender Palmitinsäure constatirt.

Eine vierte Portion endlich wurde durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° in reine Stearinsäure verwandelt. Die rohe, durch blosses Umschmelzen über Wasser ge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 78, 370.

reinihte Stearinsäure schmolz schon bei 66° , und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol konnte sie vom Schmelzpunkt 69° erhalten werden.

Aus diesen Versuchen lässt sich wohl mit Sicherheit entnehmen, dass ausser Oelsäure keine andere Säure dieser Reihe zugegen war.

In bedeutend geringerer Menge treten die Glyceride von Fettsäuren auf. Zur genaueren Untersuchung derselben dienten theils die bei dem Auskochen der Bleisalze mit Aether hinterbleibenden Rückstände, theils wurde zu diesem Zweck eine grössere Quantität des Oels verseift und aus dem durch Zersetzen der Seife mit Schwefelsäure resultirenden Säuregemenge durch Versetzen seiner heissen alkoholischen Lösung mit Ammoniak und Magnesiumacetat die Fettsäuren als Magnesiumsalze zur Abscheidung gebracht. Die aus dem beim Erkalten der alkoholischen Lösung erhaltenen und noch mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlag durch Zersetzen mit Schwefelsäure gewonnene Fettsäure schmolz zwischen 48 und 52° ; dieselbe wurde zur weiteren Reinigung und Trennung der etwa vorhandenen homologen Säuren auf's Neue in heissem Alkohol gelöst und nun mit Magnesiumacetat unter Zusatz von etwas Ammoniak in mehreren Portionen fractionirt gefüllt. Die beim beginnenden Erkalten als feinpulverige Niederschläge erhaltenen Fractionen wurden mit Schwefelsäure zersetzt und einer erneuten Fällung unterworfen. Auf diese Weise wurden 5 Fällungen erhalten, welche sämmtlich nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren der abgeschiedenen Fettsäure aus Petroleumäther genau bei 54° schmolzen. Das Umkrystallisiren der durch Erhitzen des Magnesiumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Säuren mit Petroleumäther ist nöthig, wenn man den Schmelzpunkt der Säure scharf beobachten will, indem der durch die Säuren abgeschiedenen, aber nicht durch Umkrystallisiren gereinigten Fettsäure häufig noch unzersetztes Magnesiumsalz beigemischt ist, welches die genaue Ermittlung des Schmelzpunkts beeinträchtigt.

Die durch fractionirtes Füllen erhaltene Säure, deren Schmelzpunkt nicht über $54-54.5^{\circ}$ zu bringen war und worin somit die Abwesenheit von Palmitinsäure und Stearinsäure auf's Bestimmteste nachzuweisen war, wurde noch im Vacuum destillirt, um auch das von Krafft zur Trennung von Fettsäuregemischen in Vorschlag gebrachte Verfahren zu versuchen.

Bei einem Druck von 25 mm destillirte dieselbe ziemlich constant zwischen $230-232^{\circ}$ über, was ebenfalls für die Einheitlichkeit der Säure sprach.

Zur Feststellung der Zusammensetzung dieser Säure haben wir noch einige Salze dargestellt und dieselben analysirt.

Drei fractionirt gefällte Magnesiumsalze gaben:

I. 5.08 pCt., II. 4.94 pCt., III. 5.45 pCt. Magnesium.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_2)_2Mg$ verlangt 5.02 pCt. Magnesium.

Vier fractionirt gefällte Bleisalze gaben:

I. 31.45 pCt., II. 31.20 pCt., III. 31.23 pCt., IV. 31.21 pCt. Blei als Bleisulfat bestimmt.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_2)_2Pb$ verlangt 31.31 pCt. Blei.

Von einem Bleisalz führten wir ausserdem noch eine Elementaranalyse aus und erhielten dabei als Resultat:

Gefunden: 50.90 pCt. Kohlenstoff und 8.70 pCt. Wasserstoff.

Berechnet: 50.87 » » » 8.17 » »

Zwei Kupfersalze gaben uns:

I. 12.21 pCt., II. 12.30 pCt. Kupfer.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_2)_2Cu$ erfordert 12.26 pCt. Kupfer.

Die Säure besass somit die Zusammensetzung der Myristinsäure, womit auch der Schmelzpunkt, sowie der Siedepunkt bei 25 mm Druck gut übereinstimmt.

Nach diesen Beobachtungen besteht das fette Oel von *Cyperus esculentus* im Wesentlichen aus Oelsäureglycerid, dem noch Myristinsäureglycerid beigemischt ist. Das Auftreten von höheren Fettsäureglyceriden liess sich nicht constatiren, jedenfalls treten dieselben gegenüber dem Myristin in untergeordneter Menge auf.

Stuttgart. Organisches Laboratorium des Polytechnikums.
Juni 1889.

331. Carl Hell und S. Twerdomedoff: Ueber einige neue Derivate der Myristinsäure.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Durch die vorstehende Untersuchung des fetten Oels von *Cyperus esculentus* hatten wir nach und nach eine grössere Menge von reiner Myristinsäure in die Hand bekommen, mit welcher wir noch einige weitere Versuche anstellten, um die Kenntniss dieser Säure in der Richtung einiger noch nicht bekannter Substitutionsproducte zu vervollständigen.

Wir gingen dabei von ihrem Bromsubstitutionsproduct aus.

Die Bromirung der Myristinsäure durch blosse Einwirkung des Broms im zugeschmolzenen Rohr ist, wie bei anderen Fettsäuren, eine sehr langsame und unvollständige, indem auch bei überschüssigem Brom ein grosser Theil der Säure unverändert bleibt. Sehr glatt und