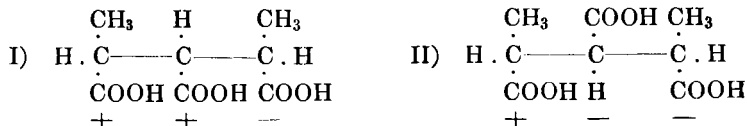
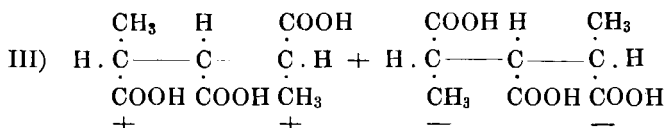


»Maleinoide« Formen: 148—149° und 175—176°.

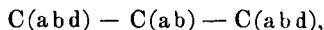


»Fumaroide« Form: 203—204°.



Die von uns dargestellten Dimethyltricarballylsäuren bieten hierin eine Analogie mit den von Fischer<sup>1)</sup> durch Oxydation von Xylose und Ribonsäurelacton erhaltenen optisch inactiven Trioxylglutarsäuren.

Soviel mir bekannt, bilden die stereoisomeren Dimethyltricarballylsäuren den ersten Fall der directen Synthese einer Verbindung von der allgemeinen Formel:



welche in drei stereoisomeren, optisch inactiven Formen existirt.

## 107. L. Darmstaedter und J. Lifschütz: Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfetts.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. März.)

In unserer ersten Mittheilung<sup>2)</sup> haben wir erwähnt, dass bei der fractionirten Neutralisation der von den Alkoholen, die wir für die Folge Lanestole nennen werden, abfiltrirten Laugen drei verschiedene Fällungen B, C und D resultirten.

Die nähere Untersuchung dieser Körper ergab das Resultat, dass die Fraction B zum grössten Theil aus carnaubasaurem Kali besteht, während Fraction C im Wesentlichen myristinsaures Kali enthält. Der Rückstand D besteht, wie wir schon in der vorerwähnten Mittheilung bemerkten, vorzugsweise aus den Säuren, die aus den zum Waschen der Wolle verwendeten Seifen stammen, gemischt mit geringen Mengen von Myristinsäure.

Die Reindarstellung der Säuren machte anfangs viele Umstände: sie wurde zuerst in der Weise bewirkt, dass die Kalisalze mehrfach

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 24, 1842 und 4222.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3133.

durch Umkrystallisiren in Fractionen getrennt, die reinsten Fractionen in die Kalksalze verwandelt wurden und die nach Extraction der letzteren mit Aceton und Zersetzen mit Salzsäure erhaltenen Fettsäuren vielfach durch theilweise Fällung mit Wasser aus ihren alkoholischen Lösungen und wiederholte Krystallisation gereinigt wurden. Dieser umständliche Weg konnte erst aufgegeben werden, nachdem wir gefunden hatten, dass das carnaubasaure Ammoniak im Gegensatz zum myristinsauren Ammoniak in Alkohol und Wasser unlöslich ist, woraus sich dann die folgende Darstellung der Säuren ergab:

### I.

150 g der Seife B wurden in 1—1½ L Alkohol von 92 pCt. kochend gelöst, von der zurückgebliebenen schwarzbraunen, harzigen Masse abgossen und durch einen Warmtrichter filtrirt. Das Filtrat, aus dem sich die Seife sofort ausscheidet, wurde mit conc. wässrigem Ammoniak übersättigt, wobei sich die Ausscheidung schon in der Wärme bedeutend verstärkt. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei filtrirt, auf porösem Porzellan abgesogen und noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Die nunmehr helle Salzmasse wurde in heisser alkoholischer Lösung mit Chlorcalcium gefällt, mit Wasser stark verdünnt und die Kalkseife filtrirt, gewaschen, im Vacuum gut getrocknet und im Extractionsapparat 4—5 Stunden mit Aceton extrahirt. Aus dem Acetonextract scheidet sich nach dem Erkalten eine erhebliche Menge schöner weisser Nadeln aus, die in Aether leicht, in kaltem Alkohol fast unlöslich sind, bei 58—59° schmelzen und augenblicklich in Untersuchung befindlich sind.

Das extrahirte Kalksalz wurde durch Kochen mit Salzsäure zersetzt und die Säure aus 75procentigem Alkohol umkrystallisirt.

Die Säure ist leicht löslich in heissem, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Sie krystallisirt in warzenförmigen kleinen Nadeln, die bei 72—73° C. schmelzen und bei 69—67° C. zu prismatischen Krystallen erstarren. Sie ist leicht löslich in warmem Aether, Benzol, Chloroform, Benzin und Eisessig und scheidet sich in der Kälte zum Theil wieder aus. Ihr Ammoniaksalz ist, wie schon erwähnt, unlöslich in Alkohol und Wasser. Das Kaliumsalz ist schwer löslich in diesen Lösungsmitteln in der Kälte, leichter in der Wärme. Aus Alkohol scheidet es sich in kleinen Blättchen, aus Wasser dagegen gallertartig aus. Aehnlich verhält sich auch das Natriumsalz, das jedoch in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Durch viel Wasser erleiden die Alkalisalze eine theilweise Zersetzung in freies Alkali und saure Salze, die im Wasser gelöst bleiben. Die Erd- und Metallsalze sind krystallinische, in Wasser unlösliche Pulver. Das Bleisalz schmilzt klar bei 109—111° C.

Die Elementaranalyse der freien Säure, sowie die Kalkbestimmung lieferten Zahlen, die mit der Formel  $C_{24}H_{48}O_2$  übereinstimmen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{48}O_2$ .

Procente: C 78.26, H 13.04.

Gef. » » 78.13, 78.69, » 12.97, 13.07.

Analyse: Ber. für  $(C_{24}H_{47}O_2)_2 Ca$ .

Procente: Ca 5.16.

Gef. » » 4.96.

Die Analysen sind mit Substanzen aus den oben angeführten verschiedenen Darstellungsweisen vorgenommen worden.

Die Eigenschaften dieser Säure, namentlich ihr scharfer Schmelzpunkt, sowie der Schmelzpunkt des Bleisalzes, lassen keinen Zweifel übrig, dass sie mit der von Stürcker (Ann. d. Chem. 223, 306) aus dem Carnaubawachs durch fractionirte Krystallisation und Verseifung erhaltenen Carnaubasäure identisch ist. Die abweichende Eigenschaft der Stürcker'schen Säure, aus dem geschmolzenen Zustand nur amorph zu erstarren, mag von Spuren von Verunreinigungen hergerührt haben.

## II.

Die Myristinsäure erhielten wir in folgender Weise:

Die Seife C wurde in Alkohol gelöst und mit conc. Ammoniak versetzt, bis eine Probe nach Erkalten, Filtriren und Verdünnen mit viel Wasser völlig klar blieb. Nach dem Erkalten scheidet sich die gesammte Carnaubasäure als Ammoniaksalz neben beträchtlichen Mengen myristinsäuren Kalis ab, das durch Ausziehen mit warmem Alkohol leicht gewonnen werden kann. Der grössere Theil des letzteren bleibt jedoch in Lösung. Es wurde mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt und die klare Lösung mit Chlorcalcium gefällt. Die Kalkseife wurde trocken mit Aceton extrahirt, das nur geringe Mengen unverseiften Fettes auszog, mit Salzsäure kochend zersetzt, die freie Fettsäure wiederholt über Wasser umgeschmolzen und alsdann aus 70 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die reine Säure schmilzt bei 53—54° C und erstarrt bei 51—52° C zu einer weissen Krystallmasse.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig. Aus 60—65-procentigem Alkohol krystallisirt sie in kleinen, gezackten Blättchen. Ihr Ammoniaksalz ist leicht löslich in Alkohol und Wasser. Das Kalisalz ist in Alkohol weniger leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, mikroskopischen Blättchen. In Wasser ist es leichter löslich. Eigenthümlich verhält sich das sonst in Wasser leicht lösliche Natriumsalz. Löst man die Säure in wenig Alkohol, versetzt die Lösung mit Ammoniak, verdünnt sie mit viel Wasser und setzt zur klaren Lösung Natronlauge im Ueberschuss hinzu, so erstarrt das Ganze zu einer Gallerte. Diese Gallerte löst sich schon in gelinder Wärme wieder auf und gesteht beim Erkalten zu einer continuir-

lichen, klar durchsichtigen, glasigen Masse, die beim Umdrehen des Gefässes völlig unbeweglich bleibt. Beim stärkeren Abkühlen trübt sich die Masse; wird aber bei Zimmertemperatur wieder klar. Diese Erscheinung vollzieht sich auch in Lösungen, die kaum 1 pCt. der Säure enthalten. Bei tüchtigem Umschütteln dieser Gallerte scheidet sie viel Wasser ab, das nach dem Filtriren und Ansäuern nicht die Spur einer Ausscheidung der darin unlöslichen Säure zeigt. Das Natriumsalz ist demnach in überschüssiger kalter Natronlauge völlig unlöslich, obgleich es schon bei 40° C darin sehr leicht löslich ist.

Das neutrale Natrium-, Kalium-, sowie das Ammonsalz sind in Wasser leicht löslich, aber nur in Gegenwart von genügender Menge Alkohol darin beständig. Verdünnt man dagegen diese neutralen Lösungen mit viel Wasser in Gegenwart von Phenolphthaleïn, so färben sie sich sofort roth, bleiben aber zunächst völlig klar. Nach kurzer Zeit trüben sie sich und in einigen Stunden fällt das gesammte Salz in weissen, feinen, in Wasser unlöslichen Nadeln als saures Salz zu Boden. Die neutralen Alkalisalze spalten sich also durch Wasser in saure Salze und freies Alkali. Die Analysen der freien Säure stimmen gut zur Formel  $C_{14}H_{28}O_2$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{28}O_2$ .

Procente:	C	73.68,	H	12.28.
Gef.	»	»	73.40, 73.25,	» 12.57, 12.49.

Das Kalksalz wurde aus der klaren, wässrig-alkoholischen Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Chlorcalcium gefällt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen und gut getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ca$ .

Procente: Ca 8.09.

Gef. » 8.08.

Um uns von der Identität dieser Säure mit der Myristinsäure zu überzeugen, wurde die letztere nach den Angaben von Playfair (Ann. d. Chem. 37), Krafft (diese Berichte 12, 15 und 16) und Heinz (Ann. d. Chem. 92) aus der Muskatbutter hergestellt und mit unserer Säure verglichen, wobei alle oben beschriebenen Wahrnehmungen sich völlig bestätigten und sich herausstellte, dass die Angabe von Playfair — dass die Alkalisalze mit Wasser sich nicht zersetzen — unrichtig ist.

Die Ausbeute an den beschriebenen Säuren beträgt 10 bis 12 pCt. Wir sind mit der ferneren Verseifung des von den oben beschriebenen Verseifungsproducten getrennten unverseiften Wollfettes inzwischen einen beträchtlichen Schritt weiter gekommen; diese Untersuchungen sind jedoch noch nicht abgeschlossen und werden Gegenstand einer weiteren Mittheilung sein. Soviel können wir aber bereits sagen, dass ein bedeutender Theil des Wollfettes aus Estern besteht, die weder

Cholesterin noch die bisher darin angenommenen Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Olein- und Cerotinsäure) enthalten.

Wir beabsichtigen die fractionirte Zersetzung des Wollfettes fortzusetzen und unsere Untersuchungen nicht nur auf das australische Wollfett, mit dem bis jetzt allein gearbeitet wurde, zu beschränken, sondern sie auf alle Wollfette des Handels auszudehnen, da es leicht möglich ist, dass je nach dem Klima und der Ernährungsweise des Schafes verschiedene Alkohole und Säuren in den Wollfetten vorkommen.

Chemisches Laboratorium der Lanolin-Fabrik von Benno Jaffé & Darmstaedter, Martinikenfelde-Berlin, im Februar 1896.

# 108. Hans Rupe und Georg Heberlein: Ueber unsymmetrische ( $\alpha$ )-Phenylhydrazinderivate.

[II. vorläuf. Mittheilung].

Zur ersten Mittheilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand ist noch nachzutragen, dass die Acetessigester-Verbindung des unsymm. Phenylhydrazidoacetanilids bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure Anilin abspaltet und darauf in einen Ring übergeht unter Bildung der 1-Phenyl-3-methyl-5-ketotetrahydropyridazin-4-carbonsäure,  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup N=C \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \diagup \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ CH \cdot COOH \end{matrix}$  (oder der tautomeren Dihydro-oxy-Form), welche sich bei 230° zersetzt.

Nach den in unserer ersten Mittheilung angeführten Ergebnissen glaubten wir annehmen zu dürfen, dass wenn Chloressigsäure mit einem basischen Reste verbunden ist, Phenylhydrazin in der Weise darauf einwirkt, dass sich die unsymmetrische  $\alpha$ -Verbindung bildet, im Gegensatz zu den bei den Halogensäureestern gemachten Erfahrungen. Für die Richtigkeit dieser Annahme können wir nun einen zweiten Beweis beibringen in dem Verhalten des Chloracetamides.

Behandelt man Chloracetamid mit Phenylhydrazin, so erhält man das unsymm. Phenylhydrazidoacetamid vom Schmp. 140°, die Benzaldehydverbindung schmilzt bei 225°. Es gelang uns auch, den Körper auf indirectem Wege nach der Methode von E. Fischer zu erhalten. Das Anilidoacetamid<sup>2)</sup> giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat vom Schmp. 145° (selbst ein grosser Ueberschuss

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1717.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 8, 1157.