

268. L. Darmstaedter und J. Lifschütz: Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfettes.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Da Hr. Lewkowitsch in einer im Journ. of the Soc. of Chem. Ind., Vol. 15, No. 1 publicirten Arbeit die Zusammensetzung des Wollwachses, wenn auch nur in allgemeinen Zügen, streift, sehen wir uns veranlasst, diese dritte Mittheilung bereits jetzt zu veröffentlichen, obschon die Resultate noch nicht bis zum völligen Abschluss gegeben sind.

Zunächst müssen wir auf unsere erste Mittheilung berichtigend zurückkommen. Der dort als Alkohol $C_{10}H_{20}O$ bezeichnete Körper ist, wie sich bei der eingehenderen Untersuchung der Wollfettbestandtheile herausgestellt hat, kein Alkohol, sondern das lactonartige Zersetzungssproduct $C_{30}H_{58}O_3$ einer Säure, die wir im Folgenden näher beschreiben.

Der Irrthum konnte erst dann aufgeklärt werden, als wir die Natur und die Zersetzlichkeit der Säure richtig erkannten und das Lacton aus der Säure hergestellt hatten. Auch bezüglich der Alkoholnatur des Körpers $C_{11}H_{22}O$ liegen begründete Zweifel vor, doch können wir erst später darauf zurückkommen.

Wir haben zur Erzielung einer weiteren fractionirten Zersetzung des Wollfettes die von dem in unserer ersten und zweiten Mittheilung behandelten Theil zurückbleibende Fettmasse nach dem Patente No. 76613 mit Fuselöl behandelt und daraus das Wollwachs hergestellt. Dieses Wollwachs wurde mit einhalb- bis einfach normal alkohol. Kali auf dem Wasserbad in kurzer Zeit völlig verseift. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product mit Petroläther, der die abgeschiedenen Alkohole aufnehmen sollte, ausgeschüttelt und durch Verdunsten des Petroläthers ein Gemenge von Körpern gewonnen, das 26 bis 30 pCt. vom angewendeten Wachs ausmachte.

Die zurückbleibende Seifenmasse wurde mit viel Alkohol aufgenommen und gewaschen, bis das Filtrat beim Verdünnen mit Wasser sich nicht mehr trübe.

Die auf dem Filter befindliche Seife ist jetzt schon völlig weiss und fast rein. Die in dem braunen Alkoholfiltrat enthaltene, in Alkohol lösliche Seife ist zunächst durch Wasser in zwei Gruppen getrennt worden, die sich gegenwärtig in Untersuchung befinden und auf die wir bald ausführlicher zurückkommen werden.

I.

Die in Alkohol unlösliche Seife wurde im Vacuum getrocknet, durch Extraction mit Aceton von Alkoholen und Fetttheilen befreit und betrug dann 33 bis 36 pCt. vom angewendeten Wachs.

Sie ist schwer löslich in kochendem Alkohol; die Löslichkeit nimmt aber mit dem Wassergehalt des Alkohols zu, so dass sie in 50 prozentigem heissen Alkohol leicht löslich ist. Sie krystallisiert daraus in kleinen Blättchen. Beim Verdünnen der Lösung mit viel Wasser fällt die Seife nicht aus. Sie ist auch in Wasser ziemlich leicht löslich, ist aber nur in Gegenwart von Alkohol darin beständig. Die umkrystallisierte Seife ergab bei der Aschenbestimmung wiederholz 7.9 bis 8.1 pCt. Kalium, was auf ein Molekulargewicht der freien Säure von 484 schliessen liess. Die Säure lässt sich nur mit Vorsicht aus der Seife frei machen, da sie meist in das entsprechende Lacton übergeht. Die Säure lactonisiert sich so leicht, dass man selbst unter der grössten Sorgfalt das Lacton in grösserer oder kleinerer Menge neben der freien Säure erhält. Am besten umgeht man die grössere Zersetzung dadurch, dass man zur wässrig-alkoholischen Lösung der Seife nach weiterer Verdünnung mit Wasser bei gelinder Wärme die nötige Quantität verdünnter Salzsäure zusetzt, schnell filtrirt und wäscht.

Kleine Mengen des dabei entstandenen Lactons lassen sich leicht durch warmen Aether ausziehen, in dem die Säure schwer löslich ist.

Die so dargestellte Säure, die wir Lanocerinsäure nennen, ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol. Auch in wässrigen Alkalien ist sie fast unlöslich, sodass ihre Salze nur aus alkoholischen Lösungen dargestellt werden konnten. Sie krystallisiert aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen, die zu harten, spröden Krusten eintrocknen. Sie ist schwer löslich in warmem Benzol, anscheinend unter Abspaltung von $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, und scheidet sich als weisses Krystallpulver quantitativ wieder aus. Beim Erhitzen fällt sie bei 102° zusammen, schmilzt klar bei $104-105^{\circ}$ und erstarrt wieder bei 103 bis 101° zu einer weissen Krystallmasse, die den obigen Schmelzpunkt besitzt.

Letztere enthält 1 Molekül Wasser weniger als die ursprüngliche Substanz, ist aber sonst eine ausgesprochene Säure. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren bleibt sie zunächst fest, ballt sich aber bald zusammen und schmilzt endlich zu einem Oel, das nach dem Erstarren ganz andere Eigenschaften besitzt und keine Säure mehr, sondern das erwähnte Lacton ist.

Auch nach anderer Richtung hin ist eine Zersetzung der Lanocerinsäure beobachtet worden. Kocht man nämlich die Säure mit Alkohol unter Zusatz von concentrirter Salzsäure und dann, nach Verdünnung mit Wasser, bis Alles zum Oel geschmolzen ist, so enthält der spröde Kuchen fast nichts mehr von der Säure. Aber auch das Lacton hat sich nur in untergeordneter Menge gebildet. Nachdem Säure und Lacton mit Aether entfernt sind, erhält man eine in

Alkohol fast unlösliche Substanz, die keine Säure ist. Sie löst sich leicht in schwerem Benzin und lässt sich am besten aus einem Gemisch desselben mit Alkohol umkrystallisiren. Sie schmilzt bei 95—97°. Von dieser Substanz liegt vorläufig nur eine Analyse vor, die noch keinen bestimmten Schluss auf ihre Zusammensetzung und Natur zulässt.

Das Kaliumsalz ist vorstehend als eine in Alkohol unlösliche Seife geschildert worden; auf die übrigen Salze kommen wir in Bälde zurück. Die Analysen der aus Weingeist krystallisierten lufttrocknen Säure stimmen zur Formel $C_{30}H_{60}O_4$.

Es documentirt sich somit die Säure als eine Dioxysäure.

Gefunden	Mittel	Ber. für $C_{30}H_{60}O_4$
C 73.96, 74.08, 74.49	74.18	74.38 pCt.
H 12.79, 12.56, 12.55	12.67	12.39 »

Die Analysen des beim Schmelzen auf 110—115° erhaltenen inneren Anhydrids der Lanocerinsäure entsprechen der Formel $C_{30}H_{58}O_3$.

Gefunden	Mittel	Ber. für $C_{30}H_{58}O_3$
C 76.84, 76.74, 77.67	77.09	77.25 pCt.
H 12.85, 13.11, 12.85	12.95	12.44 «

Das durch Kochen mit wässriger Salzsäure aus der Säure erhaltenen Lanocerinlacton ist eine völlig neutrale Substanz und absorbirt kein Alkali. Beim Kochen mit Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig löst es sich leicht auf und krystallisiert beim Erkalten fast vollständig wieder aus. In Kohlenwasserstoffen ist es auch in der Kälte leicht löslich. Es schmilzt bei 86° und erstarrt kystallinisch bei 85.5—85° C.

Seine Analysen stimmen zu der Formel $C_{30}H_{58}O_3$.

Gefunden	Mittel	Berechnet
C 76.72, 77.12	76.92	77.25
H 12.82, 12.77	12.79	12.44.

Die gleiche Zusammensetzung der beiden letzten Substanzen bei der völligen Verschiedenheit ihrer Eigenschaften dürfte sich dadurch erklären lassen, dass die erstere Verbindung aus der Dioxysäure durch Austritt eines Moleküls Wasser aus den beiden Hydroxylgruppen entsteht, während die Carboxylgruppe intact bleibt. Bei der Bildung des zweiten Körpers dagegen entlässt die Carboxylgruppe gemeinschaftlich mit einer der Hydroxylgruppen das Molekül Wasser, unter Bildung des Lactons. Die Frage, ob es nicht etwa Krystallwasser ist, das die Lanocerinsäure beim Schmelzen verliert, wird sich, imsofern sie aus dem angeführten Material noch nicht entschieden ist, aus der ferneren Untersuchung der Salze beantworten lassen.

II.

Aus der durch Extraction mit Petroläther von der Seifenmasse getrennten Körpergruppe, die vermutlich wesentlich aus Alkoholen

besteht, haben wir bis jetzt drei Körper isolirt, von denen der eine Cholesterin ist. Der nach Verdunsten des Petroläthers verbleibende Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst und das nach dem Erkalten Ausgeschiedene durch vielfache Krystallisation mit dem constanten Schmelzpunkt 76—77° erhalten.

Die vielfachen Analysen dieses Körpers weisen auf die Zusammensetzung des Cerylalkohols hin; doch ist vor Oxydation dieses Körpers ein definitives Urtheil über dessen Zusammensetzung nicht zu fällen.

Das alkoholische Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und Wasser zugesetzt, bis eine schwache Trübung entstand, die mit wenig heissem Alkohol weggenommen wurde. Nach dem Erkalten krystallisiert ein Körper aus, der gegen 66—68° schmilzt, dessen Zusammensetzung jedoch noch nicht ermittelt ist.

Das Filtrat hiervon wurde in gleicher Weise behandelt und ergab nach dem Erkalten fast reines Cholesterin, das ca. 4 bis 5 pCt. vom angewendeten Rohwachs betrug.

Die Untersuchung des nach Ausscheidung des Wachses verbleibenden Fettes ist ebenfalls bereits in Angriff genommen worden.

Chem. Laborat. der Lanolinfabrik von Benno Jaffé und Darmstaedter, Martinikenfelde-Berlin, im Mai 1896.

269. S. Tanatar: Fumarsaures Hydroxylamin und dessen Zersetzungspprodukte.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Beim Zusammenwirken äquivalenter Mengen fumarsauren Silbers und der kalten wässrigen Lösung des salzauren Hydroxylamins bildet sich und geht in Lösung fumarsaures Hydroxylamin. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung verbhält sich wie die Lösung dieses Salzes. Aber beim Abdampfen auf dem Wasserbade zersetzt sich das Salz unter fortwährender Kohlensäureentwicklung und der Rückstand verbhält sich ganz anders. Unverändertes fumarsaures Hydroxylamin lässt sich aus der wässrigen Lösung schwer durch Verdunsten in der Kälte bekommen. Leichter und einfacher bekommt man dieses Salz, indem man kalte concentrirte Lösungen des salzauren Hydroxylamins und fumarsauren Kalis in äquivalenten Mengen zusammengiesst. Nach einiger Zeit setzen sich sehr gut ausgebildete, glänzende, nadelförmige Krystalle ab. Durch Absaugen und Waschen mit wenig Wasser bekommt man das Salz rein. Die Ausbeute beträgt fast 70 pCt. der theoretischen Menge.