

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

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. December.)

In unserer Abhandlung, Jahrg. 29, No. 9, S. 1474 dieser Berichte machten wir unter

I.

die Mittheilung, dass wir in der bei der Verseifung des Wollfettwaxes erhaltenen Seifenmasse eine neue Säure, die wir Lanocerin-säure nannten und deren Umwandlungsproducte dort beschrieben wurden, gefunden hatten. Diese Säure macht den Hauptbestandtheil des in kaltem Alkohol unlöslichen Theils der Seifengruppe aus. Inzwischen hat uns auch der in kaltem Alkohol lösliche Theil der Seifenmasse beschäftigt, und es ist uns gelungen, aus diesem Theil

1. eine neue Säure  $C_{16}H_{37}O_3$ , für die wir den Namen Lanopalmin-säure vorschlagen,
2. Myristinsäure,  $C_{14}H_{28}O_2$ ,
3. Carnaubasäure,  $C_{24}H_{48}O_2$ ,
4. eine ölige Säure, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist, und
5. eine der Capronsäure ähnliche Säure, die ebenfalls noch in Untersuchung befindlich ist,

zu isoliren.

Im Nachstebenden beschreiben wir die bis jetzt als zweckmässig erkannte Art der Trennung und Reinigung dieser Körpergruppe.

Das alkoholische Filtrat vom lanocerinsäuren Kalium wurde stark eingedampft, mit einer geringen Menge starken Alkohols aufgenommen, und zur klaren Lösung soviel Wasser zugesetzt, dass eine Probe nach dem Erkalten und Filtriren beim weiteren Verdünnen mit Wasser völlig klar blieb. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein reichlicher Niederschlag ab, der fast die ganze Masse der Alkohole neben etwas mitgerissener Seife enthält. Das Filtrat wurde mit überschüssiger Chlorcalciumlösung gefällt, die Calciumsalze wurden abfiltrirt, gewaschen, im Vacuum getrocknet und mit Aceton extrahirt. Letzteres zog nur geringe Mengen von Alkoholen und unverseiftem Fett aus. Das Filtrat von den Calciumsalzen enthält eine ziemlich erhebliche Menge eines in Wasser löslichen Calciumsalzes, dessen freie dickflüssige Säure der Capronsäure ähnlich ist.

Die die Hauptmenge ausmachenden, in Wasser unlöslichen Calciumsalze wurden mit Salzsäure zersetzt, über Wasser ausgeschmolzen, und der Kuchen wie folgt behandelt.

50 g des Kuchens wurden in etwa 400 ccm Alkohol gelöst und kochend mit ungefähr der Hälfte der zur völligen Salzbildung nöthigen

Menge Magnesiumacetatlösung versetzt. Das in heissem Alkohol unlösliche Magnesiumsalz wurde auf einem Warmtrichter abfiltrirt und mit kochendem Alkohol ausgewaschen (Fract. 1a). Das alkoholische Filtrat wurde einige Stunden in der Kälte stehen gelassen, wobei sich noch eine kleine Menge Salz ausschied (Fract. 1b). Das Filtrat hiervon wurde mit überschüssiger Magnesiumacetat-Lösung versetzt, wobei sich noch eine erhebliche Menge Salz ausschied (Fract. 2a.) Nach dem Abfiltriren des Salzes wurde das Filtrat mit etwa  $\frac{1}{4}$  seines Volums an Wasser versetzt. Die Lösung trübte sich stark und schied nach einigen Stunden eine kleinere Menge Magnesiumsalz aus. (Fract. 2b.).

Im Filtrat hiervon war noch eine beträchtliche Menge lösliches Magnesiumsalz enthalten, das sich beim Verdünnen mit Wasser durch die freie Essigsäure theilweise zersetzte. Es wurde auf ein kleineres Volumen gebracht, mit alkoholischem Kali neutralisirt und mit Wasser verdünnt, wobei das Magnesiumsalz fast vollständig ausfiel. (Fract. 2c.).

Bei der näheren Untersuchung der zwei Fractionen bezw. der entsprechenden Unterfractionen ergab sich, dass der in heissem Alkohol unlösliche Theil, die Fraction 1a, das einheitliche Magnesiumsalz einer anscheinend noch unbekannten Oxyssäure,  $C_{16}H_{32}O_3$ , war. Die Fraction 1b besteht zum grössten Theil aus carnaubasaurem Magnesium, vermennt mit kleinen Mengen von myristinsaurem Magnesium. Fraction 2a besteht aus denselben 2 Salzen, doch überwiegt hier myristinsaures Salz. Die Fraction 2b enthält hauptsächlich myristinsaures Magnesium neben einer kleinen Menge Magnesiumsalz einer öligen Säure.

Die Fraction 2c endlich ist das Magnesiumsalz dieser öligen Säure.

Die Ausbeuten an freien Säuren gestalten sich folgendermaassen:

Säure $C_{16}H_{32}O_3$ beträgt ca. 34 pCt. der Säuren der alkohollöslichen Seifengruppe									
Myristinsäuren.	»	»	51	»	»	»	»	»	»
Carnaubasäure	»	»	15	»	»	»	»	»	»
Die ölige Säure	»	»	15	»	»	»	»	»	»

#### Lanopalmin-Säure, $C_{16}H_{32}O_3$ .

Das in heissem Alkohol unlösliche Magnesiumsalz wurde mit 3—4 proc. alkoholischer Salzsäure übergossen und bis zur völligen Lösung gelinde erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt eine ölige Substanz aus, die erst nach einiger Zeit zu einer weichen fettigen Masse erstarrt, die nicht die freie Fettsäure ist, sondern dieselbe erst bei Behandlung mit alkoholischem Kali liefert. Der Frage, ob diese Substanz der Aethylester der eigentlichen Fettsäure oder etwa ein Anhydrid ist, können wir erst in der Folge näher treten. Sie wurde mit  $\frac{1}{2}$  normal-alkoholischem Kali aufgeköcht, mit Wasser verdünnt,

und die völlig klare Lösung in der Kälte mit der ausreichenden Menge verdünnter wässriger Salzsäure versetzt. Die sich ausscheidenden hellen Flocken wurden auf dem Filter gut ausgewaschen und über Wasser ausgeschmolzen. Eigenthümlich ist die Fähigkeit dieser Säure, in geschmolzenem Zustande sich mit Wasser zu emulgiren. Erwärmt man die kalt aus ihrer Salzlösung gefällte und von Salzsäure befreite Säure über Wasser, so schmelzen die weissen Flocken zunächst zu einem hellen Oel zusammen, das mit steigender Temperatur undurchsichtig und dick wird und sich beim Aufkochen resp. beim Umrühren mit dem Glasstab zu einer gelben, zusammenhängenden schwammähnlichen Masse zusammenballt, die leicht aus der Flüssigkeit mit dem Spatel herausgehoben werden kann. Auf ein Uhrglas gebracht entlässt die Substanz allmählich einen Theil des Wassers und schmilzt dabei theilweise wieder zu einem Oel, das beim Erkalten wieder Wasser aufnimmt und dann zu einer weissen, weichen und klebrigen Masse erstarrt. Erst durch längeres Trocknen auf dem Wasserbade und wiederholtes Bespritzen mit Alkohol gelingt es, das Wasser vollständig zu entfernen. Man erhält dann ein klares Oel, das schnell zu einem strahlenförmigen, krystallinischen, spröden und pulverisirbaren Kuchen erstarrt. — In diesem Zustande hat die Rohsäure bereits den Schmelzpunkt  $84-85^{\circ}\text{C}$ , enthält aber noch Spuren von Carnaubasäure resp. Myristinsäure. Die Trennung der Säuren gelingt durch Methylalkohol, in welchem Carnaubasäure schwer löslich, Myristinsäure indessen selbst in Gegenwart grösserer Mengen Wassers noch löslich ist, während die Löslichkeit der zu reinigenden neuen Säure etwa in der Mitte liegt. Es wurden 4 g der Rohsäure in 200 ccm Methylalkohol kalt gelöst, 50 ccm Wasser unter Umrühren zugesetzt und das dabei Ausgeschiedene, nachdem es sich zu Flocken zusammengeballt hatte, abfiltrirt. Die abfiltrirte Substanz enthält ausser den braunen Verunreinigungen die Carnaubasäure. Zur klaren Lösung wurden dann noch 45—50 ccm Wasser zugefügt. Nach einigem Stehen erhielt man einen dicken krystallinischen Brei, der die Hauptmenge der angewendeten Substanz bildet. Er wurde filtrirt und mit wasserverdünntem Methylalkohol gewaschen. Das Filtrat enthielt noch einen kleinen Rest gelöst, der durch viel Wasser und mit einigen Tropfen Salzsäure gefällt wurde. Die mittlere Fraction — die Hauptmenge — hatte den höchsten Schmelzpunkt ( $86^{\circ}\text{C}$ .), die letzte Fraction dagegen den tiefsten von allen 3 Fractionen. Diese fractionirte Fällung aus Methylalkohol wurde mit der mittleren Fraction so lange wiederholt, bis sich ein constanter Schmelzpunkt ergab.

Die auf diese Weise gereinigte Säure trocknet zu einer weissen, pulverisirbaren Masse zusammen. Sie schmilzt klar bei  $87.0^{\circ}$  bis  $88^{\circ}\text{C}$ . und erstarrt bei  $85-83^{\circ}\text{C}$ . zu strahlenförmigen Krystallen. Sie ist

unlöslich in Wasser, löst sich aber in demselben bei Gegenwart von nur wenig Alkohol beim Kochen klar auf und erstarrt beim Erkalten zu einem weissen krystallinischen Brei. Sie ist leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. In wässrigen Alkalien ist sie unlöslich; beim Zusatz von nur wenig Alkohol löst sie sich aber in der Wärme auf. Das auf diese Weise gebildete Kaliumsalz bleibt bei gewöhnlicher Temp. (18—20° C.) grösstentheils gelöst, scheidet sich aber bei stärkerem Abkühlen anscheinend als saures Salz bis auf einen geringen Theil aus. Neutralisirt man die kalte alkoholische Lösung der Säure in Gegenwart von Phenolphthalein mit alkoholischem Kali, so färbt sich die zunächst klare und farblose Lösung beim Verdünnen mit Wasser stark roth und trübt sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung des krystallinischen sauren Salzes, während die Flüssigkeit freies Alkali enthält. Beim Aufkochen entfärbt sich die Flüssigkeit und giebt dann wieder eine klare Lösung. Beim Erkalten tritt die Rothfärbung unter Abscheidung des sauren Salzes wieder ein. Nach Abfiltriren des Niederschlags entfärbt sich das rothe Filtrat beim Kochen natürlich nicht mehr. Das neutrale Salz ist demnach in Wasser nur in der Wärme beständig, während es in der Kälte in das saure Salz und freies Alkali zerfällt. Genau so verhalten sich auch die Alkalisalze der Lanocerinsäure. Auch die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser unbeständig. Das Ammoniumsalz scheidet sich bei niedriger Temperatur nicht aus. Das Natriumsalz ist nur beim Kochen leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten, namentlich in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge, vollständig als weisses Krystallpulver (mikroskopische Blättchen) wieder ab. Das neutrale Salz verhält sich zu Wasser wie das Kaliumsalz. In Alkohol sind die Alkalisalze leicht löslich. Das Magnesiumsalz ist, wie erwähnt, selbst in heissem Alkohol unlöslich. Das Calciumsalz ist in kochendem abs. Alkohol ziemlich leicht löslich, schwer löslich aber schon in 95 proc. Alkohol.

Trotz der Emulsionsfähigkeit mit Wasser krystallisirt die Säure aus verdünntem Weingeist wasserfrei. Die Elementaranalysen der Säure, sowie die Bestimmungen ihrer Säurezahl mit  $\frac{1}{10}$  normal-alkoholischem Kali stimmen zur Formel  $C_{16}H_{32}O_3$ . Ob diese Formel oder ein Multiplum derselben den richtigen Ausdruck für das Molekül giebt, ist zur Zeit noch nicht entschieden.

Elementaranalysen: Ber. für  $C_{16}H_{32}O_3$ .

Procente: C 70.59, H 11.76.

Gef. » » 70.93, 70.67, 70.83, » 11.84, 11.83, 11.89.

Bestimmung der Säurezahl.

- |    |                                   |   |            |                |
|----|-----------------------------------|---|------------|----------------|
| 1. | 0.2346 g der Substanz der Analyse | 2 | absorbirte | 0.048323 g KOH |
| 2. | 0.2692 » » » » »                  | 3 | »          | 0.05460 » »    |

1000 Th. der Säure neutralisiren demnach:

Ber. für $C_{16}H_{32}O_3$ .	1.	2.
205.8 Th. KOH	206.0	202.8 Th. KOH.

Diese Säure scheint mit der Jordanow'schen aus  $\alpha$ -Brompalmitinsäure erhaltenen, bei  $82-83^\circ$  schmelzenden  $\alpha$ -Oxypalmitinsäure (diese Berichte 24, 939) nicht identisch zu sein. Ein directer Vergleich soll späterhin noch vorgenommen werden. In den aus den anderen Fractionen hergestellten, bei  $54^\circ$  und bei  $73^\circ$  schmelzenden Säuren haben wir die Myristinsäure und Carnaubasäure<sup>1)</sup> wiedererkannt. Die ölige Säure der letzten Fraction ist, wie es scheint, mit der gewöhnlichen Oelsäure identisch. doch ist sie bislang noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden.

## II.

In unserer oben citirten Abhandlung war unter II bereits mitgetheilt worden, dass wir aus der völlig neutralen und fast aschefreien Alkoholmasse, nach Verjagen des Petroläthers, mehrere alkoholartige Körper erhalten haben. — Wir beschreiben im Nachfolgenden die Methoden, die uns über diese Körpergruppe Aufklärung verschafft haben.

50 g der Rohalkohole wurden in 1 L absoluten Alkohols warm gelöst, und das nach einigen Stunden bei etwa  $15^\circ$  C. Ausgeschiedene abfiltrirt und mit Alkohol nachgewaschen. (Fract. 1.)

Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und mit heissem Wasser bis zum Entstehen einer schwachen Trübung versetzt, die durch etwas absoluten Alkohol beseitigt wurde. Nach dem Erkalten gesteht die Lösung zu einem krystallinischen Brei. Er wurde filtrirt, mit 85procentigem Alkohol nachgewaschen und auf Porzellan abgesaugt. (Fract. 2.)

Das Filtrat hiervon wurde in derselben Weise in der Wärme mit Wasser behandelt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine erhebliche Menge blättriger Krystalle ab, die abfiltrirt und mit 75proc. Weingeist gewaschen wurden. (Fract. 3.)

Das letzte Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand stellte eine bei  $20^\circ$  C. dickflüssige, braune, fettartige, klebrige Masse dar, die bei niederer Temperatur ziemlich fest wird. (Fract. 4.)

Die Mengenverhältnisse der 4 Fractionen sind folgende:

Fract. 1 vom Schmelzpunkt $75-76^\circ$ , weiss, theils Nadeln,	
theils Blättchen . . . . .	6—7 g
Fract. 2 vom Schmelzpunkt $67-68^\circ$ , gelblich, unter dem	
Mikroskop blättrig . . . . .	14—16 »
Fract. 3 gelbliche glänzende Blättchen . . . . .	10—11 »
Fract. 4 brauner, dickflüssiger Rückstand . . . . .	14—15 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 619.

Nach unseren bisherigen Beobachtungen besteht:

Fract. 1 aus mindestens drei Alkoholen, von denen zwei gesättigt und sauerstoffärmer sind und einer ungesättigt und sauerstoffreicher ist. Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Zahlen der beiden ersteren scheinen ziemlich nahe bei einander zu liegen.

Fract. 2 ist dagegen ziemlich einheitlich und besteht hauptsächlich aus einem gesättigten Alkohol  $C_{24}H_{50}O$ .

Fract. 3 ist ein mit letzterem Alkohol und unverseiftem Weichfett verunreinigtes Cholesterin.

Fract. 4 besteht der Hauptmenge nach aus unverseiftem Weichfett neben einer kleineren Menge von freiem Cholesterin.

#### Fraction 1.

Schon nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol gelangt man zu einem völlig cholesterinfreien Körper, der bei  $76^{\circ}$  bis  $77^{\circ}$  schmilzt, dessen Schmelzpunkt sich durch weitere Krystallisation nicht mehr wesentlich ändert, und der auch unter dem Mikroskop ein einheitliches Bild (kleine Nadeln) giebt; trotzdem ergab die Substanz in diesem Zustande keine constanten Zahlen. Als Kriterium der weiteren Reinigung konnte daher bei vielfach wiederholter Krystallisation aus Alkohol nur die Brom-Absorptionsfähigkeit an der Hand von zahlreichen Elementaranalysen benutzt werden. Dabei stellte sich heraus, dass, so lange der Körper in Chloroformlösung Bromwasser entfärbte, er bei jeder ferneren Krystallisation höhere Kohlenwasserstoff-Zahlen lieferte, und dass diese erst mit dem Verschwinden der Brom-Absorptionsfähigkeit constant wurden. Dieses Resultat wurde erst durch 13—15maliges Umkrystallisiren aus dem 30—40fachen Volum Alkohol erreicht, wobei jedesmal die etwa gegen  $50^{\circ}C$ . ausgeschiedenen wenigen hellen Flocken abfiltrirt wurden. Die Hauptmenge der gelösten Substanz scheidet sich am reinsten nach 4—5 Stunden, bei  $18$ — $20^{\circ}C$ . ab. Bei dieser Temperatur wurde auch filtrirt und mit Alkohol gewaschen. Durch fortdauerndes Umkrystallisiren der Substanz erhielten wir nachstehende Zahlenreihe. Die Substanz war stets wenige Grade über dem Schmelzpunkt constant getrocknet. Die constant lufttrockne Substanz verliert dabei 20.75 pCt. Wasser, was einer Formel  $C_{27}H_{56}O + 6H_2O$  (mit 21.42 pCt.  $H_2O$ ) entsprechen würde.

	1.	2.	3.	4.	5.	
C	79.09	79.99	79.98	80.51	80.80	
H	13.58	13.73	13.81	13.95	13.92	
	6.	7.	8.	9.	10.	Ber. für $C_{27}H_{56}O$
C	80.87	81.45	81.47	81.35	81.45 pCt.	81.81 pCt.
H	13.97	13.93	14.04	14.03	14.04 »	14.14 »

Die Substanz war von der ersten Analyse an cholesterinfrei; das Brom-Absorptionsvermögen hielt aber bis Analyse 6 an. Die

Inconstanz der Zahlen muss also von einem ungesättigten Körper herühren, der kein Cholesterin ist, aber auch nicht der Marchetti'sche Lanolinalkohol sein kann, da dieser in Aether unlöslich sein soll. Wir sind gegenwärtig mit der Isolirung dieses ungesättigten Alkohols aus den Mutterlaugen der zahlreichen Krystallisationen beschäftigt. Die Hauptmenge des gesättigten Theils dieser Fraction der Alkohole verändert ihre Eigenschaften nicht mehr und schmilzt constant bei  $77-78^{\circ}$ , auch wenn sie aus Aceton oder aus Eisessig umkrystallisirt wird. In diesen Lösungsmitteln sowie in Alkohol löst sie sich leicht in der Wärme und scheidet sich in der Kälte in mikroskopischen sternförmigen Nadeln aus. Die Substanz hält diese Lösungsmittel in grosser Menge so hartnäckig zurück, dass sie an der Luft selbst das Aceton erst nach mehreren Tagen loslässt. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Durch alkoholisches Kali wird der Körper nicht angegriffen. Obschon nun der Körper bei der Oxydation Cerotinsäure mit guter Ausbeute liefert, liegt doch noch ein berechtigter Zweifel vor, ob die Substanz einheitlich ist; der Schmp.  $77-78^{\circ}$  ist trotz seiner Constanz hierüber nicht entscheidend. Bei der Oxydation dieses Körpers unter gelinden Oxydationsbedingungen zeigt der der Oxydation entgangene Theil einen ganz anderen Habitus und schmilzt constant bei  $69-70^{\circ}$ , obschon seine Verbrennungszahlen den obigen sehr nahe kommen. Auch im oxydirten Theil haben wir neben der Hauptmenge der Cerotinsäure eine kleine Menge einer in Alkohol leichter löslichen Säure von niedrigerem Schmelzpunkt constatirt.

Bei den verhältnissmässig kleinen Mengen, in welchen diese Körpergruppe im Wollfettwachs vorkommt, sind wir gezwungen, die eingehendere Untersuchung der einzelnen Körper bis zur Darstellung grösserer Mengen dieser Fraction der Alkohole aufzuschieben.

Die Oxydation des obigen, vielfach umkrystallisirten, bei  $77-78^{\circ}$  schmelzenden Körpers wurde unter theilweiser Benutzung der von Liebermann (diese Berichte 20, 962) für Coccerylalkohol angegebenen Oxydationsweise folgendermaassen ausgeführt:

5.0 g des Alkohols wurden in 75–80 ccm Eisessig gelöst, und in gelinder Wärme, bei welcher die Substanz sich noch nicht ausscheidet, 7 g in möglichst wenig Wasser gelöster Chromsäure, die mit 30 g Eisessig versetzt wurde, unter Umrühren tropfenweise zugesetzt. Die Reaction geht ruhig unter geringer Kohlensäure-Entwicklung von Statten. Das gelblich-grüne Gemisch wurde kurze Zeit gekocht, bis es eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Hierauf wurde es in das 4–5 fache Volum Weingeist von 50 pCt. gegossen. Das nach völligem Erkalten ausgeschiedene Oxydationsproduct wurde filtrirt und mit 50 proc. Weingeist ausgewaschen. Es filtrirt so viel leichter und lässt sich auch besser auswaschen als bei Anwendung von Wasser

statt Weingeist. Das Oxydationsproduct wurde auf porösem Porzellan abgesaugt, mit überschüssigem  $\frac{1}{2}$  normal alkoholischem Kali übergossen, 15–20 Minuten gekocht und von dem vollkommen abgeschiedenen Chromoxyd heiss abfiltrirt. Die farblose Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen glasigen Gallerte. Sie wurde in dem gleichen Volum Wasser gelöst; die von etwas unangegriffenem Alkohol getrübe Lösung wurde mit Chlorcalcium gefällt, und das abgeschiedene Calciumsalz nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen im Vacuum mit reinem Aceton im Extractionsapparat 4–5 Stunden extrahirt. Mit wässriger Salzsäure ist das extrahirte Kalksalz sehr schwer zersetzlich. Zur Darstellung der freien Säure musste daher alkoholische Salzsäure verwendet werden. Das Salz wurde damit bis zur völligen Lösung erwärmt, mit Wasser verdünnt und ausgeschmolzen. Um den dabei gebildeten Aethylester der Säure in die letztere überzuführen, wurde der nach dem Erkalten erstarrte Kuchen mit alkoholischem Kali gelöst, mit Wasser stark verdünnt und die nunmehr völlig klare Salzlösung mit verdünnter wässriger Salzsäure in der Kälte angesäuert. Die dicken, weissen Flocken wurden nach dem Filtriren und Waschen über Wasser umgeschmolzen. Die auf diese Weise erhaltene helle Rohsäure schmilzt bei  $78^{\circ}$ ; erst nach 5–6maligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol<sup>1)</sup> erhält man ein bei  $79$ – $80^{\circ}$  klar schmelzendes und bei  $75$ – $77^{\circ}$  krystallinisch erstarrendes Krystallpulver, dessen Eigenschaften mit denen der Cerotinsäure übereinstimmen. Das Bleisalz schmilzt bei  $113$ – $115^{\circ}$ . Auch die Elementaranalysen lieferten Zahlen, die zur Formel  $C_{27}H_{54}O_2$  stimmen.

	1.	2.	3.	Berechnet
C.	79.85	79.05	78.90	79.02 pCt.
H.	13.48	13.29	13.25	13.17 »

Aus dem Acetonextract des Calciumsalzes scheidet sich nach dem Erkalten ein Körper in schönen silberglänzenden Blättchen aus, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton den constanten Schmelzpunkt  $69$ – $70^{\circ}$  zeigte und ca. 10 pCt. der angewendeten Substanz beträgt. Zu Lösungsmitteln, Alkalien etc. verhält sich dieser Körper genau wie die bei  $77$ – $78^{\circ}$  schmelzende Substanz vor der Oxydation.

Seine Verbrennungen ergaben:

C 81.71, 82.05 pCt. H 14.18, 14.15 pCt.

also Zahlen, die denen der Muttersubstanz sehr nahe liegen und die es unzweifelhaft machen, dass der Körper kein Oxydationsproduct, sondern ein der Oxydation entgangener Theil der ursprünglichen Substanz ist. Sehr wahrscheinlich ist es demnach, dass der ur-

<sup>1)</sup> Besser und leichter gelingt die Reinigung der Säure durch Umkrystallisiren des oben erwähnten gallertartigen Kaliumsalzes aus verdünntem Alkohol, in welchem das Salz der zweiten Säure leicht löslich ist, während cerotinsaures Kalium fast unlöslich ist.

spröde Körper vom Schmelzpunkt 77—78° ein Gemisch von zwei einander sich sehr ähnlich verhaltenden Alkoholen ist, dem bei 79° schmelzenden Ceryalalkohol, der bei der Oxydation Cerotinsäure liefert, und einem neuen schwerer oxydirbaren, bei 69—70° schmelzenden, vielleicht isomeren Alkohol, von dem ein Theil zu der obenerwähnten niedriger schmelzenden Säure oxydirt wurde.

### Fraction 2.

#### Carnaubylalkohol, $C_{24}H_{50}O$ .

Diese Fraction, welche die überwiegende Menge der Alkohole bildet, ist viel einheitlicher, als die vorhergehende, und enthält neben kleineren Mengen Cholesterin und unverseiftem Fett ausschliesslich einen gesättigten Alkohol, der nach 5—6maligem Umkrystallisiren aus 75 bis 80 proc. Alkohol rein erhalten werden konnte. Er schmilzt bei 68° bis 69° C. und erstarrt krystallinisch bei 67—65° C. Er ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die vorher beschriebene Alkoholgruppe der Fraction 1 und konnte daher leicht und frei von diesen erhalten werden. Sehr charakteristisch ist seine Fähigkeit Wasser zurückzuhalten. Lässt man ihn aus verdünntem Alkohol krystallisiren, indem man ihn in Alkohol löst, etwas Wasser zusetzt und langsam erkalten lässt, so erstarrt die Lösung zu einem Brei, der unter dem Mikroskop blättrig-krystallinisch aussieht. Nach dem Abfiltriren und Absaugen der sehr grossen mechanisch anhängenden Menge des Lösungsmittels auf Porzellan, trocknet der Körper sehr langsam zu einer weissen, durchscheinenden talgähnlichen Masse zusammen, die, selbst wenn sie an Gewicht nicht mehr abnimmt, nur 26.7 pCt. des wasserfreien Alkohols und 73.3 pCt. Wasser enthält.

Der Körper ist völlig neutral; er wird von alkoholischen Alkalien nicht angegriffen und absorbiert kein Brom. Die Elementaranalysen des völlig weissen, bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirten und wenige Grade über dem Schmelzpunkt getrockneten Körpers ergaben mit der Formel  $C_{24}H_{50}O$  gut stimmende Zahlen:

	Gefunden					Mittel	Berechnet für $C_{24}H_{50}O$ .
	1.	2.	3.	4.	5.		
C	81.54	81.64	81.22	81.71	81.22	81.46	81.35 pCt.
H	13.80	13.93	13.98	14.19	14.10	14.00	14.12 »

Da die procentuale Zusammensetzung bei der hohen Kohlenstoffzahl des Körpers für die Annahme einer bestimmten Formel nicht maassgebend sein kann, so wurde auch dieser Alkohol einer Oxydation mit Chromsäure unterworfen. Die Operation wurde in genau derselben Weise wie beim Alkohol der Fraction 1 vorgenommen. Die Ausbeute betrug 90—95 pCt. vom angewendeten Alkohol. Der der Oxydation entgangene Theil, der aus dem in oben angegebener Weise

hergestellten Calciumsalz des Oxydationsproductes mit Aceton extrahirt wurde, betrug circa 10 pCt. der angewendeten Substanz und bestand aus dem reinen ursprünglichen Alkohol neben etwas unverseiftem Fett.

Die freie Säure aus dem Calciumsalz, in obiger bei der Cerotinsäure beschriebener Weise isolirt, war durchaus einheitlich und schmolz schon nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 72°. Weiteres Umkrystallisiren ergab den constanten und klaren Schmelzpunkt 72 bis 73°. Die Analysen stimmen zur Formel  $C_{24}H_{48}O_2$ .

	Gefunden				Ber. für $C_{24}H_{48}O_2$ .
	1.	2.	3.	4.	
C	78.89	78.65	78.08	78.14	78.26 pCt.
H	13.29	13.15	13.19	13.16	13.19 "

Ihren Eigenschaften nach konnte die Säure leicht mit der von uns bei der 1. fractionirten Verseifung des Wollfetts gefundenen und in unserer zweiten Mittheilung (diese Berichte 29, 618) beschriebenen Carnaubasäure identificirt werden. Der Alkohol muss also dementsprechend als Carnaubylalkohol angesprochen werden.

#### Fraction 3.

#### Cholesterin.

Die in glänzenden gelben Krusten erhaltene Rohsubstanz wurde aus Weingeist vielfach umkrystallisirt. Sie besteht dann aus weissen glänzenden rhombischen Blättchen, die bei 140—145° schmelzen. Die Substanz giebt selbst bei Anwendung sehr geringer Mengen die Liebermann'sche, für das Cholesterin charakteristische Farben-Reaction mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit grosser Schärfe. Auch die sehr charakteristischen, mit den Farben wechselnden Absorptionsspectra in Gelb und Roth fallen mit denen des Cholesterins aus Gallenstein zusammen.

Trotzdem möchten wir heute noch nicht mit Sicherheit die Identität mit dem Cholesterin aus Gallenstein aussprechen und behalten uns in dieser Beziehung weitere Mittheilungen vor. Die Mengenverhältnisse der Verseifungsproducte sind folgende:

1300 g des rohen gegen 55—60° C. schmelzenden Wollfettwaxes gaben:

Masse der Rohalkohole . . . . .	430 g =	33.0 pCt.
Alkoholunlösliche Seifenmasse (Lanocerinsäures Kalium roh) . . .	541 „ =	41.6 „
Alkohollösliche Seifenmasse (als extrahirtes Calciumsalz) . . . .	471 „ =	36.2 „
<hr/>		
zusammen	1442 g =	110.8 pCt.

Wobei natürlich die Asche resp. das Reactionswasser berücksichtigt werden muss.

Die bereits erheblich vorgeschrittenen, aber noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen der weiteren fractionirten Verseifung des Wollfetts (Weichfett) werden den Gegenstand unserer ferneren Mittheilungen ausmachen.

Chem. Laboratorium der Lanolinfabrik von Benno Jaffé und Darmstädter, Martinikenfelde-Berlin, im November 1896.

#### 543. Emerich Szarvasy: Ueber eine volumetrische Bestimmung des Arsens.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 9. December.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Methode ausgearbeitet, welche eine rasche und scharfe Bestimmung des Arsens in Arsensulfiden gestattet. Diese Methode beruht auf folgendem Principe: die Sulfide werden im Sauerstoffstrome verbrannt, und das gebildete Trioxyd jodometrisch gemessen. Ich habe nun diese Methode dahin modificirt, dass dieselbe auf sämtliche arsenhaltige Substanzen anwendbar ist, und möchte mir erlauben, dieselbe im Folgenden kurz zu beschreiben.

Bekanntlich erhält man das Arsen bei quantitativen Trennungen meistens als Sulfid; jedoch ist die gewichtsanalytische Bestimmung des Arsens in eben dieser Form eine ungemein umständliche und zeitraubende, so dass zahlreiche Versuche angestellt wurden, welche bezweckten, das Arsentrisulfid volumetrisch zu bestimmen. Diese Bemühungen<sup>1)</sup> führten jedoch zu keinem endgültigen Resultate, da durch keine dieser Methoden die nöthige Genauigkeit erreicht wird. Ich verzichte hier auf eine Besprechung dieser Verfahren und verweise diesbezüglich auf Friedheim und Michaelis' erschöpfende Abhandlung<sup>2)</sup>, wo auch ausführliche Literaturangaben zu finden sind.

Ich fälle das Arsen aus seinen Verbindungen als Sulfid, benutze aber zum Filtriren keinen Trichter, sondern ein beiderseits offenes 80—100 cm langes Verbrennungsrohr. Dieses ist senkrecht eingespannt und enthält auf ca. 15 cm Entfernung von der oberen Oeffnung einen gut passenden Asbestpfropf, auf welchen man den Niederschlag bringt; das andere Ende des Rohres mündet in ein Becherglas. Ein gut bereiteter Asbestpfropf filtrirt sehr rasch und hält selbst die feinst vertheilten Niederschläge zurück. Der Niederschlag wird mit Wasser

<sup>1)</sup> Kessler, Poggendorff's Ann. 95, 213; 118, 17. Waitz, Fres. Z. f. anal. Chem. 10, 158 u. s. w.

<sup>2)</sup> Friedheim und Michaelis, Fres. Z. f. anal. Chem. 34, 505.