

Die Krystalle bestehen meist nur aus Prisma  $\{110\}$  und Basis  $\{001\}$ . Die übrigen Formen sind klein und schlecht ausgebildet, am besten lässt sich noch die Pyramide  $\{111\}$  messen.

Kanten	Mittel	Zahl der Messungen	Berechnet
mm $(\bar{1}\bar{1}0) : (110) = 82^\circ$	8	5	—
mc $(110) : (001) = 51^\circ$	58	7	—
mp $(\bar{1}10) : (\bar{1}11) = 57^\circ$	13	4	—
cs $(001) : (\bar{1}01) = 58^\circ$	20	2	57° 46
pp $(\bar{1}11) : (111) = 103^\circ$	—	1	102° 57

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Der Austritt der optischen Axen war wegen der Undurchsichtigkeit der Krystalle nicht zu erkennen.

München, 12. Februar 1899.

## 56. Rob. Henriques und H. Künne: Ueber Oleodistearin und die Jodzahl.

(Eingeg. am 11. Februar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Henriques.)

Gelegentlich einer technischen Arbeit über das Mkanifett, das Samen Fett des ostafrikanischen Talgbaumes Stearodendron Stuhlmanni Engl., das bisher erst einmal Gegenstand einer chemischen Untersuchung — durch R. Heise<sup>1)</sup> — war, haben wir es für nicht unwichtig gehalten, die Angaben dieses Chemikers über das Oleodistearin genauer zu prüfen.

Nach Heise liegt nämlich dem Mkanifett in der Hauptsache eine einheitliche chemische Verbindung zu Grunde, die er als Oleodistearin anspricht, als ein gemischtes Glycerid mithin, das am Glycerinrest zwei Stearinsäure- und einen Oelsäure-Rest gebunden enthält. Hiermit wäre zum ersten Mal die Existenz derartiger gemischter Glyceride in Naturproducten mit Sicherheit erwiesen, denn der Bell'sche Nachweis solcher Verbindungen in der Butter steht einstweilen noch auf recht schwachen Füßen. In einer Kritik der Heise'schen Arbeit hat indessen Lewkowitsch<sup>2)</sup> die Zuverlässigkeit dieser Angaben bis zu einer erneuten Prüfung bezweifeln zu sollen geglaubt, und zwar einerseits des hohen Erstarrungspunkts der unlöslichen Fettsäuren halber, andererseits, weil Heise sich zum Nachweis der Einheitlichkeit seiner

<sup>1)</sup> Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamt 1896, 540.

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Chem. 1896, 374; Analysis of oils, fats, waxes, 2. ed., p. 3.

Verbindung hauptsächlich auf den gleichbleibenden Schmelzpunkt ( $44-44\frac{1}{2}^{\circ}$ ) stützt, während er gleichzeitig angiebt<sup>1)</sup>, dass rasch erstarrtes Oleodistearin bei  $27-28^{\circ}$  schmelze, höher erhitzt wieder erstarrt und bei  $37-38^{\circ}$  abermals schmelze. Die Deutlichkeit des ersteren Schmelzpunktes nehme aber allmählich ab. Ist dies Verhalten beim Schmelzen für ein chemisches Individuum nun in der That recht auffällig, so kann doch der erste Einwand Lewkowitsch's unmöglich als stichhaltig angesehen werden. Bezieht sich doch die Dalican'sche Tabelle der Erstarrungspunkte, auf die er sich stützt, auf Gemische von Oelsäure und technischem Stearin, einem Product also, das seinerseits aus Stearin- und Palmitin-Säure besteht. Dass ein Gemisch von 1 Theil Oelsäure und 2 Theilen dieser Mischung wesentlich niedriger erstarren muss, als bei Abwesenheit von Palmitinsäure, liegt auf der Hand. Angesichts der durchaus zuverlässigen Arbeit Heise's schien uns vielmehr nur eine andere Möglichkeit noch offen zu bleiben, dass nämlich kein gemischtes Glycerid, sondern eine Art Doppelverbindung von Tristearin und Triolein vorliegen könnte. Nur an der Hand einer grösseren Anzahl von Krystallisationen, bei der dann allmählich ein Zerfall einer solchen Doppelverbindung zu erwarten stand, konnte man eine sichere Entscheidung erwarten.

Wir haben deshalb mit einer grösseren Menge des Fettes eine Anzahl auf einander folgender Krystallisationen aus Aether-Alkohol vorgenommen, und von jeder derselben nicht nur den Schmelzpunkt, sondern auch die Jodzahl bestimmt. Dem äusseren Ansehen nach stimmten alle diese Anschüsse, von den zwei ersten, noch etwas unreinen abgesehen, völlig überein: es waren schneeweisse, kleine, eng verwachsene Krystalle, die sich ziemlich leicht in Aether lösten, in Alkohol dagegen schwer löslich waren. Mit ihnen wurden folgende Werthe erhalten:

	Schmelzpunkt der		Jodzahl	Theorie $C_3H_5 \frac{(C_{18}H_{35}O_2)_2}{(C_{18}H_{33}O_2)}$
	krystallisirten Substanz	vorher geschmolzenen Substanz		
2. Krystallisation	$43.5-44.5^{\circ}$	$37.5-38.5^{\circ}$	31.5	28.6
3. „	$44-45^{\circ}$	$37.5-37.5^{\circ}$	29.5	—
4. „	$44.5-45.5^{\circ}$	$38.5-39.5^{\circ}$	28.6	—
5. „	$44.5-45.5^{\circ}$	$38.5-39.5^{\circ}$	—	—
6. „	$45-46^{\circ}$	$39-40^{\circ}$	28.7	—
7. „	$45-46^{\circ}$	$39-40^{\circ}$	28.6	—

Verseifungszahl 189.7; daraus berechnet: ( $\frac{1}{3}$ ) Molekulargewicht: 295.2  
(Theorie 296.0).

Ausserdem wurden noch Krystallisationen der gereinigten Substanz aus solchen Lösungsmitteln gemacht, die Olein wesentlich leichter

<sup>1)</sup> Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamt 1897, 306.

lösen als Stearin, nämlich aus absolutem Alkohol und aus Eisessig; auch hierbei änderten sich der Schmelzpunkt und die Eigenschaften nicht:

	Schmelzpunkt der		Jodzahl
	krystallisirten Substanz	vorher geschmolzenen Substanz	
Aus Eisessig . . . . .	45–46°	39–40°	—
Aus absolutem Alkohol . . .	44.5–45.5°	38.5–39.5°	28.8

Nach diesen Resultaten kann es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass in der That ein chemisches Individuum, einheitliches Oleodistearin, vorliegt.

Wie aus obigen Angaben ersichtlich, erhielten wir stets scharfe Schmelzpunkte, die aber für die krystallisirte Substanz und für die geschmolzene und wieder erstarrte bedeutend aus einander liegen. Krystallisirt man indessen die vorher geschmolzene Substanz aus Alkohol-Aether um, so zeigen die Krystalle wieder den höheren Schmelzpunkt 45–46°. Dagegen haben wir auch bei raschestem Erstarren niemals, wie Heise, einen noch niedrigeren Schmelzpunkt und einen Uebergang des einen in den anderen beobachten können. Die Temperaturangaben in der älteren, sonst so zuverlässigen Arbeit konnten wir also nicht bestätigen, und müssen annehmen, dass Heise's Substanz wohl doch noch nicht genügend gereinigt war.

Die grosse Uebereinstimmung, die die Jodzahlen unter sich und mit der Theorie zeigten, sowie der Umstand, dass im Oleodistearin die Oelsäure gleichsam durch die zwei Stearinsäurereste geschützt erschien, legte uns nahe, zu versuchen, ob in diesem Falle es nicht möglich wäre, das Endproduct der Jodzahlbestimmung in Substanz zu fassen. Wie bekannt, hat schon Hübl in seiner klassischen Arbeit die Vermuthung ausgesprochen, dass bei der Einwirkung der von ihm empfohlenen Lösung auf ungesättigte Ester und Säuren Chlorjodadditionsproducte dieser Verbindungen entstünden, und diese Vermuthung wurde dadurch indirect bestätigt, dass es Ephraïm<sup>1)</sup> gelang, mit einer Lösung von Chlorjod in Alkohol Jodzahlen zu erhalten, die mit den Hübl'schen gut übereinstimmten. Im frischen Gedächtniss sind endlich die schönen Arbeiten von J. J. A. Wijs<sup>2)</sup>, die unsere Kenntniss von der Theorie der Hübl'schen Methode so wesentlich erweitert haben, und nach denen ebenfalls die Chlorjodadditions-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 254.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, 277; Z. f. angew. Chem. 1898, 291; diese Berichte 31, 750; Chem. Revue über d. Fett- u. Harz Ind. 1898, 137; 1899, 5.

verbindungen als die stabilen Endproducte zu betrachten sind. In Substanz gewonnen aber sind solche Verbindungen bisher noch nie.

Es ist uns nun in der That verhältnissmässig leicht gelungen, das Oleodistearin, und zwar annähernd quantitativ, in seine Chlorjodverbindungen überzuführen. Setzt man, wie üblich, die Chloroform-Lösung des Glycerids mit überschüssiger Hübner'scher oder Waller'scher Lösung — welch' letztere von uns stets benutzt wurde — an, und fügt nach mindestens 6-stündigem Stehen zu der klaren Flüssigkeit allmählich Alkohol, so erfüllt sie sich bald mit einem Gewirr feiner weisser Nadelchen, deren Gewicht bei genügendem Alkohol-Zusatz das der angewandten Substanz um ein Beträchtliches überragt (erhalten aus 10 g Oleodistearin ca. 11 g; Theorie 11.8 g), und die sich aus Aether-Alkohol leicht umkrystallisiren und rein gewinnen lassen. Die Analyse ergab, dass hier in der That ein Chlorjod-Oleodistearin vorlag:

$C_{57}H_{103}O_6 \cdot JCl$ . Ber. Cl 3.38, H 12.08.

Gef. » 3.50, » 12.40.

Dieselbe Verbindung erhält man ebenso leicht, wenn man eine ätherische Lösung des Oleodistearins mit alkoholischer Chlorjodlösung stehen lässt. Sie krystallisirt dann in reichlicher Menge allmählich aus. Die Chlorjodverbindung sieht dem Oleodistearin äusserlich täuschend ähnlich, auch ihre Lösungsverhältnisse kommen denen der Ausgangssubstanz sehr nahe: in Chloroform, Aether, Essigester und Aceton ist es leicht, in Aether-Alkohol ziemlich schwer, in Alkohol, selbst in kochendem, nur sehr wenig löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei  $44\frac{1}{2} - 45\frac{1}{2}^{\circ}$ ; die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt bei  $41\frac{1}{2} - 42\frac{1}{2}^{\circ}$ . Also auch hier kehrt der doppelte Schmelzpunkt wieder. Auffällig mag es ferner scheinen, dass der Eintritt der schweren Halogengruppen den Schmelzpunkt kaum geändert hat. Gleiche Beobachtungen sind indessen schon früher gemacht worden. So schmilzt das Stearolsäuredijodid fast gleich mit der Stearolsäure, das Behenolsäuredijodid annähernd wie die Behenolsäure<sup>1)</sup>.

Das Chlorjodadditionsproduct des Oleodistearins ist nun von einer völlig unerwarteten Beständigkeit: weder durch Kochen mit verdünnten Säuren, noch durch noch so langes Liegen am Licht wird auch nur eine Spur Halogen abgespalten. Noch auffallender ist sein Verhalten zu alkoholischem Alkali: es wird — natürlich unter Verseifung — zwar ein grosser Theil des Halogens abgespalten, jedoch durchaus nicht Alles, und wiederholt man das Kochen mit neuen Alkalimengen, so tritt ein weiterer Halogenverlust nicht mehr ein. Um beurtheilen zu können, wieviel Halogen hierbei zur Abscheidung

<sup>1)</sup> Liebermann und H. Sachse, diese Berichte 24, 4112.

kommt, und ob das Jod oder das Chlor leichter eliminirt wird, wurde die reine Chlorjodverbindung einen Tag lang am Rückflusskühler mit alkoholischer *n*-Kalilauge zum Kochen erhitzt, dann der Alkohol abdestillirt, mit Wasser aufgenommen, überschüssiges Silbernitrat hinzugesetzt, hierauf mit Salpetersäure angesäuert und das Gemisch von Chlor- und Jodsilber zusammen mit den ausgeschiedenen Fettsäuren abfiltrirt, und erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen. Die rein zurückbleibenden Halogensilberverbindungen wurden wie üblich zur Wägung gebracht, und schliesslich durch Erhitzen im Chlorstrom in Chlorsilber verwandelt. Auf diese Weise fanden wir, dass abgespalten waren:

Cl 1.37 pCt.

J 11.57

Es war also so gut wie alles Jod, vom Chlor aber nur etwa ein Drittel eliminirt worden. In der That gab das erhaltene Fettsäuregemisch beim Verschmelzen mit Soda-Salpeter, mit Säuren und Silberlösung versetzt, rein weisses Chlorsilber. Ueber den Grund, weshalb vom Chlor ein kleiner Theil abgespalten wird, dann aber die Reaction zum Stillstand kommt, vermögen wir nichts auszusagen. Unsere anfängliche Vermuthung, dass das Chlorjodoleodistearin aus zwei einander sehr ähnlichen Isomeren bestehen möge, deren eines das Jod, das andere das Chlor an der Carboxylseite enthält, hat sich nicht bestätigt; bei allen fractionirten Krystallisationsversuchen, die wir machten, wurde stets dieselbe, scharf bei 44.5—45.5° schmelzende Verbindung erhalten. Wichtig aber ist, dass das Jod so viel leichter, als das Chlor abgespalten wird. Wijs <sup>1)</sup> hat über die bei der Jodzählbestimmung stattfindende Säureabspaltung ausführlich sich ausgelassen, und hat es von vornherein als selbstverständlich angenommen, dass sich Chlor in Form von Chlorwasserstoff leichter abspalten würde, als Jod. Dem gegenüber hatte der Eine von uns bereits <sup>2)</sup> seine Bedenken ausgedrückt, und die Abspaltung von Jod als zum Mindesten ebenso gut möglich bezeichnet. Wie man sieht, liegen die Verhältnisse in der That gerade umgekehrt, wie Wijs erwartete.

Nun kann man zwar einwenden, dass hier die Halogenabspaltung in alkalischer, bei der Jodzählbestimmung aber in saurer Lösung verläuft. Dieser Einwand wird durch folgende Beobachtungen hinfällig. Uebergiesst man das Chlorjodproduct mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt ohne wahrnehmbare Erwärmung eine allmähliche Zersetzung unter Verflüssigung, Gelbfärbung und Blasenentwicklung ein. An kleinen Proben, die man herausnimmt, mit Wasser verdünnt und filtrirt, kann man die langsam fortschreitende Halogenabspaltung leicht

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, 277; Chem. Revue 1898, 137.

<sup>2)</sup> Chem. Revue 1898, 121.

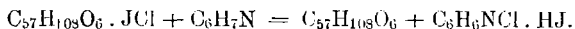
verfolgen. Sie beginnt auch hier mit der Eliminirung von Jod, denn es fällt schon in den zu Anfang gezogenen Proben mit Silberlösung deutlich gelbgefärbtes Jodsilber. Erwärmt man die Schwefelsäure ein wenig, so entwickeln sich ausserdem violette Joddämpfe, sodass man schliessen kann, dass nicht nur Jodwasserstoff, sondern auch Jod oder Chlorjod zur Abspaltung kommt. Uebrigens lud das Aussehen des Endproducts der Schwefelsäureeinwirkung zu einem näheren Studium nicht ein.

Wir haben des Weiteren nach einer Methode gesucht, um das Halogen völlig zur Abspaltung zu bringen, möglichst unter Schonung des Glycerinrestes, und haben eine solche in dem Kochen mit organischen Basen, Anilin oder Chinolin, gefunden. Erhitzt man die Verbindung etwa eine Stunde mit grösseren Mengen dieser Basen zum Sieden, und giesst die dunkel gewordene Masse in überschüssige, verdünnte Säure, so scheidet sich in noch etwas verschmiertem Zustand, aber so gut wie frei von abgespaltenen Fettsäuren, ein halogenfreies Glycerid ab, das man durch Krystallisation aus Aether-Alkohol leicht reinigen kann, und das sich recht auffallender Weise als Oleodistearin erwies. Es wurde nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch die daraus hergestellte Chlorjodverbindung und durch deren Schmelzpunkt und Halogengehalt sicher identificirt.

Ber. Cl + J 15.46. Gef. Cl + J 15.34.

Die Ausbeute an dem regenerirten Glycerid war eine verhältnissmässig hohe; sie betrug 75–80 pCt. von der Theorie. Eine zweite, beim Kochen mit Chinolin entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 53–54° wurde einmal beobachtet, aber nicht in genügender Menge zur Untersuchung erhalten.

Auch über die Form, in der das Halogen abgespalten wurde, ergaben die Reactionsproducte Aufschluss. Schüttelt man nach vollendeter Reaction eine Probe der Flüssigkeit mit kaltem Wasser und filtrirt, so giebt Silberlösung in dem angesäuerten Filtrat einen lebhaft canariengelben Niederschlag, zum Zeichen der Abspaltung von Jodwasserstoff. Giesst man andererseits die Reactionsflüssigkeit in überschüssige, verdünnte Salpetersäure, filtrirt, setzt in dem Filtrat mit Alkali die Basen in Freiheit und wäscht diese mit Wasser völlig säurefrei, so erhält man nicht unverändertes Anilin resp. Chinolin zurück; es ergiebt vielmehr das Basengemisch beim Verschmelzen mit Soda-Salpeter und Versetzen der angesäuerten Schmelze mit Silberlösung fast rein weisses Chlorsilber in reichlicher Menge. Hier-nach ist also in der Hauptsache jodwasserstoffsäures Chloranilin entstanden, nach der Gleichung



Nebenher mag auch etwas chlorwasserstoffsäures Jodanilin sich bilden.

Wir versuchten nun noch, ob sich das Halogen nicht auch glatt in Form von Jod- resp. Chlorwasserstoff abspalten liesse und stürten zu diesem Zweck die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak. Dieses Reagens wirkt am Rückflusskühler mit Oleodistearinchlorojodid erhitzt auf dieses überhaupt nicht ein — es wird kein Halogen abgespalten. Erhitzt man das Gemisch im Rohr auf  $100^{\circ}$ , so ist zwar viel Chlor und Jod, doch bei Weitem nicht Alles eliminirt, hält man dagegen die Temperatur eine Stunde lang auf  $150^{\circ}$ , so ist das entstehende Reactionsproduct halogenfrei. Nach dem Erkalten ist im Rohr aus einer dunkel gefärbten alkoholischen Lauge, die in kleiner Menge freie Fettsäuren enthält, das Hauptproduct recht rein auskrystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz es scharf bei  $44\frac{1}{2}$ — $45^{\circ}$  und gab ein bei  $45^{\circ}$  schmelzendes Chlorjodproduct, dessen Gesamthalogengehalt betrug:

Ber. Cl + J 15.46. Gef. Cl + J 15.21.

Es war also auch hier wiederum im Wesentlichen Oleodistearin regenerirt, Chlorjod abgespalten worden; in welcher Form, konnte nicht nachgewiesen werden. Dies Resultat ist um so auffälliger, als Dibromstearinsäure mit alkoholischem Alkali bei  $100^{\circ}$  Stearolsäure, Dibrombehensäure Behensäure ergibt. Dem entsprechend hatten wir auch hier ein gemischtes Glycerid mit dem Stearolsäurerest erwartet.

Als echtes Derivat der Oelsäure zeigt das Oleodistearin auch die Elaïdinumlagerung, nicht so leicht allerdings wie die Oelsäure selbst. Lässt man dasselbe mit verdünnten Mineralsäuren und Nitrit oder mit rauchender Salpetersäure stehen, so wird es überhaupt nicht verändert, auch gelindes Erhitzen leitet die Reaction nicht ein. Leitet man dagegen in das geschmolzene Glycerid die rothen Dämpfe aus Nitrit und Schwefelsäure und überlässt dann die Masse einige Zeit der Ruhe, so erhält man einen Krystallkuchen, der nach einmaligem Umkrystallisiren bis  $61^{\circ}$  schmilzt und als Elaïdodistearin zu bezeichnen ist.

Das Elaïdodistearin gleicht in seinem Aeusseren übrigens völlig dem Oleodistearin, ist aber in allen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als dieses, sodass es sich aus Aether beispielsweise gut umkrystallisiren lässt. Auch mit Chlorjod verbindet es sich mit grösster Leichtigkeit zu dem bei  $57$ — $58^{\circ}$  schmelzenden Chlorjodelaïdodistearin, das mit derselben Leichtigkeit auch vermittelst der Hübl'schen Lösung sich gewinnen lässt. Auf dem letzteren Wege dargestellte und aus Alkohol-Aether umkrystallisirte Substanz ergab einen Gesamthalogengehalt von 15.52 pCt. (ber. 15.46 pCt.).

Erwähnenswerth ist, dass sowohl das Elaïdodistearin selbst, als auch sein Chlorjodadditionsproduct im Gegensatz zu den isomeren Verbindungen nur einen Schmelzpunkt zeigen: die geschmolzene und

wieder erstarrte Substanz schmilzt ebenso wie die durch Krystallisation erhaltene bei  $61^{\circ}$  resp.  $57-58^{\circ}$ .

Die hier mitgetheilten Versuche regen in mehrfacher Beziehung zu weiteren Arbeiten an. Vor Allem erhebt sich die Frage, ob nicht gemischte Glyceride im Thier- und Pflanzen-Reich weit verbreiteter sind, als man zur Zeit vermuthet, und ob man in ihren Chlorjodadditionsproducten nicht ein Mittel besitzt, um sie zu isoliren und in fester, krystallisationsfähiger Form zu gewinnen. Wir haben in der That bereits aus Butter und aus Leinöl krystallisirte chlor- und jodhaltige Körper gewinnen können, die ganz ähnliche Eigenschaften zeigen, wie die oben beschriebenen Körper, deren völlige Reindarstellung und Analyse indessen noch aussteht. Auch aus Elaidin — so ziemlich dem einzigen leicht rein herzustellenden, ungesättigten Glycerid — haben wir die Chlorjodverbindung gewonnen, um sie demnächst genauer zu untersuchen.

Berlin, Februar 1899.

#### 57. F. Raschig: Zur Kenntniss des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 17. Februar.)

In diesen Berichten 32, 241 bereichert S. Tanatar unsere Kenntniss des Hydroxylamins durch eine einfache Reaction, welche beweisen soll, dass Hydroxylamin in saurer Lösung oxydirend wirken könne. Er behauptet nämlich, schwellige Säure werde durch Hydroxylaminsalze zu Schwefelsäure oxydirt, wobei das Hydroxylamin vollständig in Ammoniak übergehe.

In Wirklichkeit handelt es sich hier, wie ich vor 12 Jahren gezeigt habe (diese Berichte 20, 587; Ann. d. Chem. 241, 161—252), um keine Oxydationswirkung. Es entsteht vielmehr in glatter Condensation Sulfaminsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ; und die Krystalle, welche Tanatar beim Eindampfen seines Reaktionsgemisches erhielt, sind wahrscheinlich nicht schwefelsaures Ammoniak gewesen, wie er meint, sondern Sulfaminsäure, welche sehr leicht und schön krystallisirt. Hat Tanatar aber wirklich Ammonium-Bisulfat erhalten, so ist dieses zweifellos secundär, durch nachträgliche Spaltung der Sulfaminsäure unter Wasseraufnahme entstanden.

Ludwigshafen a. Rh., den 16. Februar 1899.