

220–230° erhitzt und nach dem Erkalten in 500 ccm Wasser gelöst. Beim Ansäuern schied sich die Stilben-*o*-carbonsäure (Schmp. 158–160°) aus. Extrahierte man nun das Filtrat mit Äther und verdampfte den Äther, so erhielt man eine farblose, krystallinische Masse, die unscharf gegen 80° schmolz. Man kochte sie unter Zusatz von Calciumcarbonat mit Wasser und engte das Filtrat ein. Die aus dem zuerst ausgeschiedenen Calciumsalz in Freiheit gesetzte Säure erwies sich als identisch mit Benzoessäure. Die aus dem leichtest löslichen Calciumsalz gewonnene Säure schmolz bei 103°, und eine Mischprobe mit reiner *o*-Toluylsäure zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Erhitzt man Stilben-*o*-carbonsäure mit Alkali genau so wie oben, so erhält man ein Säure-Gemisch, welches über die Calciumsalze ebenfalls in Benzoesäure und *o*-Toluylsäure getrennt werden kann.

Einwirkung von Alkali auf 3-Phenyl-hydro-isocumarin.

Man löst 1 g 3-Phenyl-hydro-isocumarin und 1 g Ätzkali in Alkohol und verdampft zur Trockne; hierauf erhitzt man den Rückstand 1 Stde. auf 210–220° und löst ihn dann in Wasser. Beim Ansäuern schied sich aus dieser Lösung eine weiße, krystallinische Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, ebenso wie eine Mischprobe mit Stilben-*o*-carbonsäure, bei 158–160° schmolz.

23. D. Holde, W. Bleyberg und I. Rabinowitsch: Über die sog. Arachinsäure und andere hochmolekulare Säuren des Erdnußöls¹⁾.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule, Berlin.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1928.)

Die von Gößmann²⁾ im Jahre 1854 aus Erdnußöl abgeschiedene, von ihm als normale Eikosansäure, $C_{20}H_{40}O_2$, angesprochene Arachinsäure vom Schmp. 74.5–75° soll nach Ehrenstein und Stuewer³⁾ nicht *n*-Eikosansäure, sondern Iso-behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$, vom Schmp. 74.5° darstellen, während bekanntlich der Schmelzpunkt der normalen Behensäure wesentlich höher – und zwar schwankend zwischen 78° und 84° – angegeben wird⁴⁾. W. D. Cohen⁵⁾ lehnt dagegen das Vorkommen einer Säure $C_{22}H_{44}O_2$ im Erdnußöl ab und spricht die sog. „rohe Arachinsäure“ des Erdnußöles auf Grund seiner mittels Hochvakuum-Destillation bei 0.001 mm Druck ausgeführten Untersuchungen als ein Gemisch einer *n*-Eikosansäure, $C_{20}H_{40}O_2$, vom Schmp. 74.5–75° und Ignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, vom Schmp. 80.5° an, einer Säure, welche schon früher von Kreiling⁶⁾ aus Erdnußöl abgeschieden und von Meyer, Brod und Soyka⁷⁾ mit Rücksicht

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von I. Rabinowitsch, Universität Berlin, 1927.

²⁾ A. 89, 1 [1854]; Kreiling, B. 21, 880 [1888].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 105, 199 [1923].

⁴⁾ Beilstein, 4. Aufl., 2, 391; Piper, Malkin und Austin, Journ. chem. Soc. London 130, 2310 [1926].

⁵⁾ Proceed. Section of Science, Kgl. Akad. Wiss. Amsterdam 28, 630 [1925].

⁶⁾ l. c. ⁷⁾ Monatsh. Chem. 34, 1124 [1913].

auf ihren für *n*-Tetrakosansäure zu niedrigen Schmelzpunkt und die Bildung eines mit *n*-Behensäure nicht identischen Produktes beim Abbau nach Ponzio für eine Iso-tetrakosansäure erklärt worden war. Die aus dem Erdnußöl erhaltene *n*-Eikosansäure identifizierte Cohen durch Misch-Schmelzpunkt mit der aus Erucasäure über die Kalischmelze erhaltenen gleichen Säure.

Der Widerspruch zwischen Cohen und Ehrenstein-Stuewer bedurfte der Klärung. Die beiderseitigen Versuchs-Beschreibungen lassen nicht erkennen, wie und in welcher Menge die kritischen Fraktionen erhalten wurden, in denen die umstrittenen Säuren nachgewiesen wurden; Ehrenstein und Stuewer beschreiben auch nicht, in welcher Weise sie die Einheitlichkeit der gefundenen Säuren, z. B. durch fraktionierte Lithium-Fällung oder in anderer Weise, geprüft haben. In beiden Arbeiten sind auch die Mengen und Eigenschaften der die abgeschiedenen, als rein angesehenen Säuren stets in überwiegender Menge begleitenden Neben- und Zwischenfraktionen nicht beschrieben. Die von Ehrenstein und Stuewer aus den Erdnußöl-Fettsäuren isolierte Fraktion (die nähere Beschreibung der Isolierung fehlt) soll nach Elementaranalyse und Titration die Formel $C_{22}H_{44}O_2$ besitzen; das Ausgangsprodukt für diese Säure, die rohe Arachinsäure, wurde aber anscheinend nicht auf Gegenwart anderer Säuren, z. B. $C_{20}H_{40}O_2$, geprüft.

Daß aber die hochmolekularen gesättigten Säuren des Erdnußöls nicht nur aus zwei Säuren, Arachinsäure und Lignocerinsäure, bestehen, wurde schon von D. Holde und N. N. Godbole⁸⁾ nachgewiesen, die aus den höchstmolekularen Säuren des Erdnußöls sogar eine bei $78.7-79.0$ schmelzende Säure vom mittleren Molekulargewicht 392, also annähernd entspr. der Formel $C_{28}H_{52}O_2$ (Mol.-Gew. 396.4) in minimalen Mengen (geschätzt 0.1 bis 0.2%) neben Lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_2$ vom Schmp. $80.5-81.0$ abscheiden konnten.

Die von uns als Ausgangsmaterial benutzten technischen Erdnußöl-Fettsäuren wurden analog den früher beschriebenen Versuchen von Holde und Godbole (l. c.) durch Kombination von Hochvakuum-Destillation und Umkrystallisation der Säuren bzw. der Ester und fraktionierte Fällung der Lithiumsalze verarbeitet. Es konnte dabei die — von Cohen bestrittene — Anwesenheit einer *n*-Dokosansäure, $C_{22}H_{44}O_2$, unzweifelhaft festgestellt werden. Die Säure erwies sich jedoch nach Misch-Schmelzpunkt — entgegen der Annahme von Ehrenstein und Stuewer — nicht als Iso-, sondern als Normal-behensäure.

Daneben wurden kleine Mengen einer Säure vom Molekulargewicht 323—324, entsprechend $C_{21}H_{42}O_2$ (ber. Mol.-Gew. 326.3) abgeschieden, deren Einheitlichkeit zwar durch Lithium-Fällung und vielfache Umkrystallisationen bei konstant bleibendem Schmp. von $69-70.0$ und Mol.-Gew. 326 erwiesen schien, aber in Rücksicht auf den von Levene und Taylor⁹⁾ wesentlich höher gefundenen Schmp. $75-76.0$ der synthetischen *n*-Heneikosansäure noch schärfer nachzuprüfen ist.

Die von Cohen im Erdnußöl mit Sicherheit nachgewiesene *n*-Eikosansäure war zwar in der von uns verarbeiteten, von ungesättigten und niederen

⁸⁾ B. 59, 36 [1926]; Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46, 129, 145, 163, 179 [1926].

⁹⁾ Journ. biol. Chem. 59, 905 [1924]; C. 1924, II 309.

gesättigten Säuren befreiten „rohen Arachinsäure“ vom Schmp. 73° nicht oder nur in Spuren enthalten, sie dürfte sich aber, unserer Annahme entsprechend, nach weiteren, im Zuge befindlichen Versuchen in den beim Umkrystallisieren abgetrennten niederen Säuren vorfinden.

Bezüglich der von Holde und Godbole (l. c.) in indischem Erdnußöl aufgefundenen Säure $C_{26}H_{52}O_2$ vom Schmp. 79° wurde festgestellt, daß unser Ausgangsmaterial (s. exp. Teil) als höchstmolekulare Fraktion der Erdnußöl-Fettsäuren 1.3 g einer Säure lieferte, die fast den gleichen Schmp. ($78-78.8^{\circ}$) wie die früher von Holde und Godbole beschriebene Säure hatte. Das Molekulargewicht (gef. $381-384$) deutete aber hier eher auf $C_{25}H_{50}O_2$ (ber. M.-G. 382.4) als auf $C_{26}H_{52}O_2$ (ber. 396.4) hin. Obwohl auch die fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat keine erkennbare Zerlegung der Säure ergab, und man hiernach in dieser Säure eine einheitliche Pentakosansäure hätte annehmen können, erhielten wir durch vorsichtige Hochvakuum-Destillation aus der durch Lithiumacetat nicht zerlegbaren Säure einen Rückstand, der nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Aceton bzw. Benzol bei $81-82.4^{\circ}$ schmolz und das Mol.-Gew. 390 zeigte. Demnach waren auch in unserer Säure $C_{25}H_{50}O_2$ kleinere Mengen höherer Säuren im Sinne der Feststellungen von Holde und Godbole nachweisbar. Es scheint mithin, daß das Lithium-Verfahren allein bei solchen hochmolekularen und dementsprechend sehr schwer löslichen Fettsäuren nicht genügend eindeutige Ergebnisse liefert. Nach Analogie der nunmehr sichergestellten normalen Struktur der im Erdnußöl enthaltenen Arachin- und Behensäure dürfte auch die vermutete C_{26} -Säure keine Isosäure, sondern ebenfalls eine normale Säure sein, für welche Levene und Taylor nach ihren Synthesen allerdings den sehr hohen Schmp. $88-89^{\circ}$ angeben.

Die von Levene und Taylor angegebenen Schmelzpunkte der von ihnen synthetisierten gesättigten Säuren von $C_{18}-C_{28}$ sind zum Teil auffällig stark höher als die bisher angegebenen Schmelzpunkte dieser aus natürlichen Fetten bzw. Wachsen abgeschiedenen Säuren. Vielleicht ist wenigstens ein Teil dieser Differenz auf das von Levene und Taylor bei der Schmelzpunkts-Bestimmung angewendete, sehr schnelle Erhitzungs-Tempo (10° in der Minute) zurückzuführen.

Die bereits von Cohen (l. c.) ausgesprochene Vermutung, daß die Lignocerinsäure ebenfalls eine normale Säure darstellt, wird z. Z. noch von uns nachgeprüft¹⁰⁾.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß es in einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Doktor-Dissertation von M. Mattisohn, über die später ausführlicher zu berichten ist, gelungen ist, aus den niedrigst siedenden Anteilen der freien Säuren des Bienenwaxes, d. h. der sog. Cerotinsäure, eine zwischen 83° und 84° schmelzende Tetrakosansäure abzuscheiden, die mit der normalen Tetrakosansäure identisch sein dürfte.

Die kürzlich von Bauer und Mitsotakis¹¹⁾ aus Sulfur-Olivenöl abgeschiedene, bei 79° schmelzende und als reine Lignocerinsäure (gef. Mol.-Gew. 367 , ber. 368) angesprochene Säure dürfte, zumal der Schmelzpunkt der zugehörigen Mutterlaugen-Krystalle

¹⁰⁾ Die nach Kreiling, sowie Meyer, Brod und Soyka mit der Erdnußöl-Lignocerinsäure identische „Lignocerinsäure“ aus Buchenholztee-Paraffin, wurde allerdings schon von P. Brigl und E. Fuchs, Ztschr. physiol. Chem. **119**, 280 [1922], C. **1922**, III 243, als Mischung von *n*-Tetrakosansäure, Schmp. 85° , mit einer als Iso-tetrakosansäure angesehenen, bei 74° schmelzenden Säure erkannt.

¹¹⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**, 275 [1928].

bei 74° lag und das Kupfersalz der Säure 8.80 % statt theoretisch 7.96 % Kupfer¹²⁾ enthielt, noch unrein sein und sich bei weiterer Reinigung vermutlich ebenfalls auf den Schmelzpunkt der normalen Tetrakosansäure bringen lassen.

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, u. a. auch durch Überlassung einer Hochvakuum-Pumpe, in wirksamer Weise unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche¹³⁾.

Das Ausgangsmaterial, 8 kg Erdnußöl-Fettsäuren aus reinem Koromandel-Erdnußöl, verdanken wir den F. Thörlschen Vereinigten Harburger Ölfabriken. Im Verlauf der Verarbeitung traten aber auf Gegenwart von Neutralöl deutende Schwierigkeiten auf. Durch Rückfrage wurde festgestellt, daß die Fettsäuren aus Erdnußöl-Soapstock¹⁴⁾ durch Zersetzung mit Mineralsäure erhalten waren und somit noch mitniedergeschlagenes Neutralöl enthielten. Dementsprechend zeigten die Säuren bei normaler Jodzahl (Hanus) 90.3 und Verseifungszahl 193, die anomal niedrige Säurezahl 138, sowie die erhebliche Esterzahl 55, entspr. ca. 28% Neutralfett. Die aus Aceton bzw. 96- und 90-proz. Alkohol umkrystallisierten Säuren wurden daher vor der weiteren Verarbeitung erst vollständig heiß verseift und ergaben so 230 g „rohe Arachinsäure“ vom Schmp. 66–67° (3% vom Ausgangsmaterial). Durch Umkrystallisieren der Methylester aus Methanol wurden 159 g Methylester a vom Schmp. 48 bis 50° erhalten, aus den Mutterlaugen 20 g Ester b vom Schmp. 27–28° und 44 g flüssige Ester c.

Die hochschmelzenden Ester a ergaben beim Destillieren noch einige zu niedrig schmelzende Fraktionen mit den merklichen Jodzahlen 24–27; diese Fraktionen wurden ausgeschaltet und die verbleibende, wieder vereinigte Ester-Menge a (117 g) aus Alkohol bzw. Benzol-Alkohol umkrystallisiert, bis die Jodzahl auf 0.1 gefallen war und somit alle ungesättigten Säuren entfernt waren. Aus einer kleinen Probe der noch verbleibenden 107 g Ester vom Schmp. 50–52° wurden die Fettsäuren abgeschieden; ihr Schmp. betrug 73°, das Mol.-Gew. (Titration mit n_{10} -KOH) 357 und 358, ber. 354 für $C_{23}H_{46}O_2$ und 368 für $C_{24}H_{48}O_2$.

Die gesamten Ester wurden nunmehr durch 3-malige fraktionierte Destillation bei 0.12–0.18 mm Hg-Druck¹⁵⁾ in 30 je innerhalb eines Grades zwischen 165 und 194° übergehende Destillat-Fraktionen und 3 Rückstände zerlegt und die Destillate weiterhin wiederholt rektifiziert, bis durch Vereinigung der nahe beieinander schmelzenden Anteile folgende 4 Ester-Fraktionen aus a erhalten wurden.

1. 36.9 g Methylester vom Schmp. 48–50°
2. 29.7 g „ „ „ 52–54°
3. 10.6 g „ „ „ 55–57°
4. 3.0 g „ (einschließlich 57–60°
der Destillations-Rückstände)

¹²⁾ Die Verfasser haben den theoretischen Wert irrtümlich zu 8.63 % berechnet.

¹³⁾ Die ausführliche Darstellung der Versuchs-Ergebnisse, z. B. der Einzelverlauf der zahlreichen Hochvakuum-Destillationen und Krystallisationen, ist der Dissertation zu entnehmen. ¹⁴⁾ Niederschlag von der alkalischen Reinigung des Öles, Alkaliseifen nebst Neutralöl enthaltend.

¹⁵⁾ Das von Cohen angegebene Vakuum von 0.001 mm konnte auf der uns zur Verfügung stehenden Hochvakuum-Einrichtung nicht erreicht werden.

Cohen fand bei seinem Lignocerinsäure-äthylester den Schmp. 53.5—54°, bei seinem Arachinsäure-äthylester den Schmp. 42.5°. Eine diesem Ester entsprechende, niedrigschmelzende Fraktion trat bei uns überhaupt nicht auf, auch wenn man in Betracht zieht, daß die fraglichen Äthylester um 2—3° niedriger schmelzen müssen als die Methylester. Der von uns untersuchte Teil der Erdnußöl-Fettsäuren enthielt also offenbar die Säure $C_{20}H_{40}O_2$ nicht oder nur in sehr geringer Menge. Diese Säure dürfte vielmehr bei der Darstellung der „rohen Arachinsäure“ durch Umkrystallisieren der Erdnußöl-Fettsäuren oder der Methylester überwiegend in der Mutterlauge b geblieben sein, wie auch die noch im Gang befindliche Untersuchung von b bestätigte.

Von den oben erwähnten Ester-Fractionen a/1—4 wurden zunächst 1 (Schmp. 48—50°) und 4 (Schmp. 57—60°) untersucht, und zwar die erstere, weil die umstrittene Dokosäure $C_{22}H_{44}O_2$ sich voraussichtlich in dieser Fraktion befinden mußte, die letztere zur Nachprüfung der von Holde und Godbole bezüglich der Hexakosansäure festgestellten Ergebnisse.

Die Aufarbeitung erfolgte durch aufeinanderfolgendes Umkrystallisieren der Ester aus Methanol, Abscheidung der Fettsäuren aus den Krystallen und Mutterlaugen-Substanzen, Umkrystallisieren der Säuren aus Aceton und anderen Lösungsmitteln bis zur Übereinstimmung der Schmelzpunkte der Krystalle und der zugehörigen letzten Mutterlaugen-Rückstände, fraktionierte Fällung der erhaltenen, einheitlich erscheinenden Säuren mit Lithiumacetat und evtl. Wiederholung dieser Operationen.

Abscheidung der Dokosansäure.

Die niedrigste Methylester-Fraktion lieferte als Hauptprodukt eine einheitlich erscheinende Säure vom Molekulargewicht 340, entspr. $C_{22}H_{44}O_2$, und Schmp. 75.6—76.2°; sie schien damit, da normale Behensäure nach den meisten Literatur-Angaben bei etwa 80—82° schmelzen soll, die Auffassung von Ehrenstein und Stuewer zu bestätigen, daß die Arachinsäure eine Iso-behensäure darstelle¹⁶⁾. Da sich jedoch aus einer Mutterlaugen-Fraktion dieser Säure eine Dokosansäure vom Schmp. 79.4—79.6° in geringer Menge isolieren ließ, wurde die Möglichkeit berücksichtigt, daß nicht eine Iso-behensäure sondern doch eine normale Behensäure vorlag, deren Schmelzpunkt durch kleine, das Molekulargewicht nicht merklich beeinflussende Mengen einer höhermolekularen Säure, z. B. Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, stark heruntergedrückt wurde. Letztere, durch Krystallisieren kaum zu entfernenden Beimengungen mußten sich voraussichtlich bei einer Destillation im Rückstande anreichern und dessen Molekulargewicht erhöhen, während das Destillat bei wenig verändertem Molekulargewicht einen höheren Schmelzpunkt zeigen mußte.

Entsprechend dieser Annahme zeigten nach 3-maliger Hochvakuum-Destillation, bei welcher die Säure innerhalb eines Grades (216—217° bei 0.08 mm) übergang, die vereinigten Rückstände (17%) ein Molekulargewicht von 354¹⁷⁾ (ber. für $C_{22}H_{44}O_2$ 340, für $C_{24}H_{48}O_2$ 368) und Schmp. 73.5—75°, die erste Hälfte des Destillates (6.2 g) dagegen Schmp. 78.2—78.8°.

¹⁶⁾ Schmelzpunkt der Iso-behensäure nach Ehrenstein und Stuewer 74.5—75°.

¹⁷⁾ Diese Zahl würde einer Säure $C_{23}H_{46}O_2$ entsprechen, läßt sich aber auch auf eine äquimolekulare Mischung von $C_{22}H_{44}O_2$ und $C_{24}H_{48}O_2$ beziehen. Diesbezügliche Untersuchungen sind in Fortsetzung dieser Arbeit in Angriff genommen worden.

Durch fraktioniertes Umkrystallisieren des Destillates aus Chloroform ließ sich der Schmp. noch bis auf 79.2—80.1° steigern, während das Molekulargewicht unverändert bei 340—341 lag. Auch fraktionierte Fällung dieser Säure mit Lithiumacetat ergab keine Unterschiede in den Schmelzpunkten der 3 Fraktionen (79.4—80.0°; 79.4—80.0°; 79.4—79.8°).

Mikro-elementaranalyse der ersten Fraktion: 4.145 mg Sbst.: 11.750 mg CO₂, 4.750 mg H₂O.

C₂₂H₄₄O₂. Ber. C 77.22, H 12.97. Gef. C 77.34, H 12.72.

Zur Kontrolle wurde schließlich durch Hydrierung von Erucasäure „Kahlbaum“ und wiederholtes Umkrystallisieren *n*-Behensäure mit dem Schmp. 79.6—80.4° dargestellt und durch Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes die Identität dieser Säure mit der Dokosansäure aus Erdnußöl bewiesen.

Schmelzpunkte: Behensäure aus Erucasäure 79.6—80.4°
Behensäure aus Erdnußöl . 79.4—80.0°
Mischung 1 : 1 79.6—80.4°

Die Angabe Cohens, daß C₂₂ abwesend ist, dürfte sich hiernach für Erdnußöl nicht allgemein aufrecht erhalten lassen.

Abscheidung der Heneikosansäure.

Über die noch weiter klarzustellende Säure C₂₁H₄₂O₂ kann bisher Folgendes mitgeteilt werden: In den Mutterlaugen der aus der ersten Ester-Fraktion (Schmp. 48—50°) abgeschiedenen Behensäure wurde keine Eikosansäure gefunden, dagegen in sehr geringer Menge (2.4 g) eine Säure vom Schmp. 68.5 bis 69° und Molekulargewicht 323/324 (ber. für C₂₁H₄₂O₂ 326). Diese Säure zeigte bei der fraktionierten Lithium-Fällung in den ersten 7 Fraktionen (zusammen 1.4 g) keine wesentliche Änderung des Schmelzpunktes, nur die 8. Fraktion und der Rückstand der Fällung besaßen etwas höhere Schmelzpunkte (70.5—71.4° bzw. 71.2—72.6°). Nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Aceton zeigte die Säure (0.5 g) den kaum veränderten Schmp. 68.8—69.8° und das der Säure C₂₁ entsprechende Molekulargewicht 326, die vereinigten Mutterlaugen-Rückstände das gleiche Molekulargewicht und den Schmp. 69—71°. Das Vorliegen einer Heneikosansäure ist hiernach ziemlich wahrscheinlich; die Einheitlichkeit der Säure muß aber noch durch Destillation (analog der Behensäure) bzw. Misch-Schmelzpunkt geprüft werden, wozu die augenblicklich zur Verfügung stehende Menge (0.5 g) nicht ausreichte¹⁸⁾ bzw. die synthetische Säure noch herzustellen ist.

Untersuchung der höchsten Ester-Fraktion.

Die Verarbeitung der höchsten Ester-Fraktion (Schmp. 57—60°), welche in analoger Weise wie bei der niedrigsten Fraktion vorgenommen wurde, lieferte zunächst 1.8 g einer Säure vom Schmp. 78.2—78.8° und Mol.-Gew. 391 und 388 (ber. für C₂₅H₅₀O₂ 382.4, für C₂₆H₅₂O₂ 396.4). Nach 4-maligem

¹⁸⁾ Die von Levene und Taylor (s. Fußnote 9) synthetisch hergestellte *n*-Heneikosansäure schmilzt allerdings wesentlich höher, nämlich bei 74—75°. Da aber bei der Abscheidung der *n*-Behensäure der Schmelzpunkt sich anfangs durch Krystallisation nicht über 75.6—76.2° hinaus steigern ließ (s. o.), dagegen durch Destillation und anschließende fraktionierte Krystallisation der Säure auf 79.4—80° gebracht werden konnte, dürfte auch bei der aus Erdnußöl abgeschiedenen Heneikosansäure eine weitere Steigerung des Schmelzpunktes um 5° nicht unmöglich sein.

Umkrystallisieren aus Aceton schmolz die Säure (1.4 g) bei 78.3—78.8°, die letzte Mutterlaugen-Substanz bei 78.1—78.8°.

Die umkrystallisierte Säure wurde nun mit Lithiumacetat fraktioniert gefällt, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

Fraktion Nr.	1	2	3	4	5	6 (lösl. Rückst.)
Schmp. °	78.0—78.8	78.0—78.8	78.0—78.4	78.0—78.4	78.0—78.4	76.0—77.2
Mol.-Gew. (titr.)	381; 384	—	382; 382	—	382; 384	—

Da aus der Übereinstimmung der Schmelzpunkte und Molekulargewichte der 5 Fällungen auf das Vorliegen einer einheitlichen, nur ganz wenig verunreinigten Pentakosensäure $C_{25}H_{50}O_2$ (Mol.-Gew. 382.4) geschlossen werden konnte, wurden diese 5 Fraktionen vereinigt und einmal aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 1.2 g, Schmp. 78.4—78.8°.

Mikro-elementaranalyse: 4.320 mg Subst.: 12.395 mg CO_2 , 5.015 mg H_2O .

$C_{25}H_{50}O_2$. Ber. C 78.46, H 13.18.

$C_{26}H_{52}O_2$. Ber. C 78.71, H 13.22. Gef. C 78.28, H 12.99.

Trotzdem auch hiernach eine einheitliche Pentakosensäure¹⁰⁾ vorzuliegen schien, wurde noch versucht, die Säure durch Destillation bei 0.18 bis 0.2 mm zu zerlegen. Hierbei lieferten 1.2 g Säure vom Schmp. 78.4—78.8° 0.77 g Destillat vom Mol.-Gew. 383 und Schmp. 78.5—79° und 0.35 g Rückstand a vom Schmp. 79.5—80.5°. Das Destillat ergab bei nochmaliger Destillation 0.2 g Destillat vom Mol.-Gew. 380 und 382 und Schmp. 78—78.2°, sowie 0.5 g Rückstand b vom Schmp. 78.4—78.8°. Der erste Rückstand a zeigte nach Entfernung von Spuren unverseifbarer Bestandteile und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton und Benzol Schmp. 81—82.4° und Mol.-Gew. 390.

Aus der scheinbar einheitlichen Pentakosensäure ließen sich also noch Anteile von höherem Schmelzpunkt und Molekulargewicht abscheiden, wodurch das tatsächliche Vorliegen einer Pentakosensäure doch in Frage gestellt wird. Auch dieser Punkt kann erst weiter geprüft werden, wenn neue und größere Ausgangsmengen verarbeitet werden.

24. Erwin Ferber: Über die Existenz des Dihydro- und Oktohydro-*p*-indols.

[Aus d. Chem.-techn. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1928.)

J. v. Braun und W. Gawrilow¹⁾ glauben durch eine eingehende Untersuchung den Nachweis geführt zu haben, daß das *p*-Amino-phenäthylchlorid, $H_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.Cl$, unter bestimmten Bedingungen in *p*-Dihydro-indol $HN.C_6H_4.CH_2.CH_2$ übergeht. Damit wäre ein vereinzelt dastehender *para*-Ringschluß durchgeführt, da alle Versuche nicht *ortho*-

¹⁰⁾ Auch der Schmelzpunkt paßt zu den meisten Literatur-Angaben (77—78°) über die Säure $C_{25}H_{50}O_2$, soweit diese Säure in Wachsen (Bienenwachs, Montanwachs) aufgefunden worden sein sollte. Dagegen zeigte die von Levene und Taylor (l. c.) synthetisierte Säure den Schmp. 84—85°.

¹⁾ B. 45, 1274 [1912].