

Dichloraceton, das nur durch Ueberführung in die Sulfitverbindung von ersterem getrennt werden kann.

Berücksichtigt man ferner die Leichtigkeit, mit der das reine Dichloraceton in die feste Form übergeht und die Unmöglichkeit, Dichloraceton und Dichlorhydrin durch den Siedepunkt <sup>1)</sup> oder die Analyse <sup>2)</sup> zu unterscheiden, so kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die 50—60 pCt. des ölförmigen Dichloracetons von Glutz und Fischer der Hauptsache nach aus unverändertem Dichlorhydrin bestanden.

Es bleibt jedenfalls auffallend, dass sowohl Glutz und Fischer als Markownikoff die Bildung der Monochloressigsäure und die beträchtliche Kohlendioxydentwicklung im Verlaufe des Processes vollständig unerwähnt lassen. Es scheint mir noch bemerkenswerth, dass in dem sauer reagirenden, wässerigen Destillat, welches das Dichloraceton und Dichlorhydrin begleitet, neben Salzsäure auch Ameisensäure enthalten ist.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

#### 422. Carl Hell: Ueber das Vorkommen einer höhern Fettsäure in dem Buchenholztheerparaffin.

(Eingegangen am 20. August.)

Durch die Güte des Hrn. Lettenmayer, Dirigenten der Holzessigfabrik in Königsbronn, welcher die Wissenschaft schon mehrmals in liberalster Weise durch die Produkte seiner Fabrikation unterstützt hat, wurde dem hiesigen Laboratorium eine grössere Quantität einer paraffinartigen Masse zur Verfügung gestellt, welche sich in den der zur Holzverkohlung dienenden Retorte zunächst liegenden Vorlagen verdichtet und in dem entsprechenden Vorstellgefäss angesammelt hatte. In diesem bildet es eine bei gehöriger Abkühlung fest werdende Schicht von verschiedener Höhe. Die abgehobene Masse wurde durch Umschmelzen über Wasser oberflächlich gereinigt und stellte so eine braune, weiche, aus deutlichen Krystallschuppen bestehende Masse dar, welche noch stark mit Theerölen verunreinigt war und sich wegen ihrer weichen Consistenz nur schwierig durch Pressen reinigen liess.

Ein Theil derselben wurde daher in einer Retorte destillirt, wobei eine viel heller gefärbte, beim Erkalten gleichfalls wieder krystallinisch erstarrende Masse überging, welche vollends leicht durch mehrmaliges Pressen zwischen Papier schliesslich unter Anwendung schwach er-

<sup>1)</sup> Dichlorhydrin siedet bei 171°, Dichloraceton bei 169°.

<sup>2)</sup> Dichlorhydrin enthält 55.04 pCt., Dichloraceton 55.90 pCt. Cl.

wärmer Platten, besonders nach Befeuchten mit starkem Alkohol, in nahezu weissem Zustande erhalten werden konnte. Das so erhaltene Produkt fing bei  $45^{\circ}$  an zu schmelzen, war aber erst gegen  $55^{\circ}$  zu einer vollständig klaren Flüssigkeit geschmolzen. Beim Behandeln mit starkem, heissem Alkohol blieb der grössere Theil in der Form von in dem Alkohol untersinkender und beim Erkalten erstarrender Oeltropfen ungelöst und konnte daher leicht durch Abgiessen und Abspülen von dem in Alkohol löslichen Theil getrennt werden. Nach viermaligem Auskochen mit Alkohol, wobei schliesslich nur noch wenig von demselben aufgelöst wurde, schmolz die zurückbleibende Masse zwischen  $44^{\circ}$ — $45^{\circ}$  und erstarrte wieder bei  $44^{\circ}$  unter deutlicher Contraction zu einem feinblättrig krystallinischen Kuchen ohne ausgeprägte Zeichnung oder Flächenbildung. Es destillirte, bis auf einen ganz kleinen Rest unzersetzt, bei einer mittelst Quecksilberthermometers nicht mehr bestimmbar Temperatur. Das übergegangene, farblose Destillat schmolz wieder zwischen  $44$ — $45^{\circ}$  und erstarrte in der oben angegebenen Weise. Der unbedeutende, nicht überdestillirte, braungefärbte Rückstand zeigte einen nur wenig höheren Schmelzpunkt von  $46^{\circ}$ — $47^{\circ}$ . Die reine, destillirte Substanz hatte die Zusammensetzung eines Paraffins:

$$C = 85.26 \text{ pCt.}, H = 14.86 \text{ pCt.}$$

Es darf somit die Hauptmasse des Rohproduktes als identisch mit dem Reichenbach'schen Paraffin betrachtet werden.

Weitaus grösseres Interesse beanspruchte jedoch der in heissem Alkohol lösliche und nach dem Erkalten als voluminöse, krystallinische Masse sich ausscheidende Theil des Rohproduktes. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei immer eine nicht unerhebliche Menge von Paraffin als ungelöste Oeltropfen zurückblieb, gelang es, den Schmelzpunkt nach und nach von  $62^{\circ}$  auf  $69^{\circ}$  zu erhöhen. Von da an wurde aber durch weiteres Umkrystallisiren nur eine sehr langsame Zunahme des Schmelzpunktes erzielt, so dass es jedenfalls einer grossen Anzahl von Krystallisationen bedurft hätte, um ein Produkt von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Sehr viel rascher und mit geringerer Mühe gelingt dagegen die Entfernung des Paraffins durch Anwendung von Petroleumäther, in welchem das Paraffin auch in der Kälte ausserordentlich löslich ist, der neue Körper jedoch nur in der Hitze sich reichlich löst, beim Erkalten aber sich nahezu vollständig wieder abscheidet. Schon eine einmalige Krystallisation aus diesem Lösungsmittel genügte, um den Schmelzpunkt auf  $76^{\circ}$  zu erhöhen, und nach nochmaliger Wiederholung wurde ein zwischen  $77$ — $78^{\circ}$  schmelzendes Produkt erhalten. Nachdem eine dritte Krystallisation eine wesentliche Zunahme des Schmelzpunktes nicht ergeben hatte, wurde der Körper analysirt und bei zwei Bestimmungen folgende Resultate erhalten:

I.	II.
C = 78.61	C = 78.46
H = 13.39	H = 13.38.

Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass der neue Körper immer noch aus einem Gemenge, und zwar grösstentheils aus einer hohen, der Cerotinsäure nahestehenden Fettsäure und einem in geringerer Menge auftretenden, indifferenten, gleichfalls sauerstoffhaltigen und hochschmelzenden Körper, aus einem, den Ergebnissen neuerdings gemachter Beobachtungen nach, höheren Alkohol der Fettreihe bestand. In Natron- oder Kalilauge, Ammoniak und selbst in kohlen-sauren Alkalien löst er sich beim Erwärmen, in letzteren unter Kohlensäure-entwicklung, zu einer Seifengallerte auf. Wird dieselbe auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich noch unter öfterem Zerreiben bei 110° getrocknet, so lässt sich dieser rohen Seife der beigemengte Alkohol mittelst Petroleumäthers entziehen, während das Alkalisalz der Säure gemengt mit überschüssigem Carbonat zurückbleibt. Zur weiteren Reinigung wird die aufs neue getrocknete Seife in siedendem, absolutem Alkohol gelöst und mittelst Filtration durch einen Heisswassertrichter von dem ungelöst bleibenden Carbonat getrennt, worauf sich sofort noch vor dem Erkalten der Lösung das Alkalisalz als eine sehr voluminöse, durchscheinende, aus mikroskopischen, dendritisch vereinigten Kryställchen bestehende Gallerte abscheidet, welche nach dem Pressen zwischen Papier und Trocknen über Schwefelsäure schliesslich bei 110° unter ausserordentlicher Abnahme ihres Volumens in ein feines, weisses Pulver sich verwandelt.

Die Analyse des auf diese Weise dargestellten Natriumsalzes ergab einen Natriumgehalt von 5.90 pCt., die des Kaliumsalzes bei zwei Bestimmungen einen Kaliumgehalt von 9.98 pCt. und 10.13 pCt.

Das Ammoniumsalz konnte nicht in fester Form erhalten werden. Die auf Zusatz von Ammoniak zu der freien Säure beim Erwärmen entstehende Seifengallerte verliert beim Eindampfen auf dem Wasserbade allmählig alles Ammoniak, so dass schliesslich nur die reine Säure im geschmolzenen Zustand übrig bleibt.

Die aus den Alkalisalzen abgeschiedene und nochmals aus Petroleumäther umkrystallisirte reine Säure schmolz jetzt zwischen 79.5—80° und erstarrte beim Erkalten zu einer schön glänzenden, blättrig krystallinischen Masse, welche bei der Elementaranalyse 78.14 pCt. C und 13.08 pCt. H ergab.

Das Calciumsalz wurde beim Fällen einer heissen, alkoholischen Lösung der freien Säure mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Calciumacetat als weisser, voluminöser Niederschlag, das Kupfer-, Blei- und Silbersalz in analoger Weise beim Fällen mit den alkoholischen Lösungen von Kupfer- und Bleiacetat resp. Silbernitrat,

das erstere als blaugrüner, die beiden letzteren als weisse, pulverige, kryptokrystallinische Niederschläge erhalten.

Die analytischen Ergebnisse der von der freien Säure und ihren Salzen gemachten Bestimmungen habe ich zugleich mit den berechneten Werthen der hiebei zunächst in Frage kommenden beiden Säuren  $C_{23}H_{46}O_2$  und  $C_{24}H_{48}O_2$  in einer Tabelle zusammengestellt.

Gefunden wurde		Es berechnet sich für	
		$C_{23}H_{46}O_2$	$C_{24}H_{48}O_2$
freie Säure	C = 78.14 pCt. H = 13.08 -	77.96 pCt. 13.00 -	78.26 pCt. 13.04 -
Natriumsalz	Na = 5.90 pCt.	6.12 pCt.	5.89 pCt.
Kaliumsalz	K = 9.78 pCt. und 10.13 -	9.97 pCt.	9.63 pCt.
Calciumsalz	Ca = 5.60 pCt.	5.36 pCt.	5.17 pCt.
Kupfersalz	Cu = 8.42 pCt. und 8.45 -	8.24 pCt.	7.95 pCt.
Bleisalz	Pb = 22.50 pCt. und 22.62 -	22.67 pCt.	22.00 pCt.
Silbersalz	Ag = 23.13 pCt. und 22.60 -	23.43 pCt.	22.70 pCt.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, sprechen die gefundenen Werthe theils zu Gunsten der ersteren, theils zu Gunsten der letzteren Formel, ohne jedoch eine sichere Entscheidung zu gewähren, da häufig genug die Differenzen der für die beiden Säuren berechneten Werthe so geringfügig sind, dass sie noch innerhalb der erlaubten Fehlerquellen analytischer Bestimmungen fallen.

Ich habe daher in Gemeinschaft mit Hrn. O. Hermanns die Säure, die ich wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit der Cerotinsäure des Waxes vorläufig Lignocerinsäure nennen will, in grösserer Menge aus dem Rohmaterial dargestellt, um durch eine noch eingehendere Untersuchung ihre Zusammensetzung endgültig festzustellen. Die Resultate derselben sind in der folgenden Mittheilung enthalten und dürften dieselben wohl genügend die Richtigkeit der Formel  $C_{24}H_{48}O_2$  beweisen.

Zunächst möchte ich jedoch hier über Versuche berichten, die ich angestellt habe, um von vornherein einem etwaigen Einwand zu be-

gegen, dass die untersuchte Säure durch den ihrer Abscheidung vorangegangenen Destillationsprocess erst entstanden sein, oder doch eine erhebliche Veränderung erlitten haben könnte. Ich habe zu diesem Zweck einen Theil des Rohmaterials ohne zu destilliren, mit Alkohol ausgekocht und die von dem siedenden Alkohol aufgenommenen und nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle nochmals aus Alkohol, wobei wieder eine erhebliche Menge Paraffin ungelöst blieb, und dann noch mehrmals aus Petroleumäther umkrystallisirt. Es zeigten sich hiebei genau dieselben Erscheinungen wie bei dem destillirten Produkt. Die aus Petroleumäther krystallisirte Säure schmolz zwischen 76 und 77°, sie war nur bei weitem unreiner und besass namentlich im geschmolzenen und gelösten Zustande eine schwarzbraune Farbe, welche auch durch wiederholtes Umkrystallisiren und Ueberföhren in Salze nicht vollständig zu beseitigen war (vergl. übrigens die folgende Mittheilung). Es ergibt sich jedenfalls aus diesen Versuchen, dass die untersuchte Säure schon in dem Rohparaffin als solche enthalten sein musste.

Zur Beurtheilung der Quantität von Säure, welche in dem Rohparaffin enthalten ist, können folgende Angaben dienen. 200 g des Rohproduktes wurden mehrmals mit je 1 L. Alkohol ausgekocht. Es blieben 100 g ungelöst. Die aus der Lösung ausgeschiedenen Krystalle nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, hinterliessen noch 12 g ungelöst bleibendes Paraffin, während ihre eigene Menge im geschmolzenen Zustand 26 g betrug; aus Petroleumäther umkrystallisirt, verminderte sich dieselbe um 5 g, so dass die Gesamtmenge der bei 76—77° schmelzenden und noch mit dem höheren Alkohol verunreinigten Säure 21 g, somit etwa 10 pCt. des Rohproduktes betrug.

Stuttgart, Chem. Laborat. d. technischen Hochschule, Juli 1880.

#### 423. Carl Hell und O. Hermanns: Ueber Lignocerinsäure.

(Eingegangen am 17. August.)

Zur Gewinnung der reinen Säure wurde eine grössere Quantität des rohen Buchenholztheer-Paraffins (siehe die vorhergehende Mittheilung) in einem geräumigen Glasballon mit 90 procentigem Alkohol einige Stunden lang ausgekocht und die von dem siedenden Alkohol gelöste und beim Erkalten als voluminöse im Alkohol suspendirt bleibende Krystalle sich ausscheidende Säure von dem ungelösten, zusammengeschmolzenen und am Boden des Ballons festsitzenden, schwarzbraunen Paraffinkuchen durch Abgiessen getrennt, der Rückstand in derselben Weise wiederholt mit Alkohol behandelt, und dies