

	Berechnet		Gefunden	
Ag	26.3	26.3	26.1	26.6 pCt.

Das Silbersalz verwandelt sich durch Erhitzen mit Jodäthyl in einen in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Aether. Derselbe krystallisirt in mikroskopischen Kryställchen von röthlicher Farbe und schmilzt zwischen 110—115°. Kohlensaure Alkalien lösen ihn nicht. Die Zusammensetzung entspricht einem Biäthyläther des Tetrabromaurins.

	Berechnet		Gefunden
für $C_{19}H_8Br_4O_3(C_2H_5)_2$			
Br	48.3		48.9 pCt.

Silbersalz und Aether der Tetrabromrosolsäure.

Aus der Tetrabromrosolsäure wird, wie aus der Aurinverbindung, durch Zusatz von Silbernitrat zu der ammoniakalischen Lösung das Silbersalz als dunkelvioletter Niederschlag gewonnen.

	Berechnet		Gefunden
für $C_{20}H_{10}Br_4O_3Ag_2$			
Ag	25.9	26.2	25.2 pCt.

Mit Jodäthyl entsteht bei 100° ein in Alkohol, Benzol und Aether löslicher Diäthyläther, der zwischen 110—115° schmilzt und sich weder in Wasser noch in kohlensauren Alkalien löst.

	Berechnet		Gefunden
für $C_{20}H_{10}Br_4O_3(C_2H_5)_2$			
Br	47.2		47.6 pCt.

Genf. Universitätslaboratorium.

392. F. Krafft: Ueber den »Cetylalkohol« und die »Cetyl-essigsäure«.

(Eingegangen am 15. Juli 1884.)

Durch Reduktion des Palmitinaldehyds vermittelt Zinkstaub und Eisessig wurde vor etwa einem Jahre vollkommen reiner Hexadecylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, von mir dargestellt und gleichzeitig dessen Identität mit dem Hauptbestandtheile des »Cetylalkohols« aus Wallrath nachgewiesen (diese Berichte XVI, 1721). Dabei musste aber auch constatirt werden, dass der in Arbeit genomene käufliche »Cetylalkohol« Beimengungen enthält, welche sich sofort durch ihren höheren Siedepunkt verrathen. Auf meine Veranlassung ist es nun Hrn. Th. Steinmann gelungen, zunächst aus einem von C. A. F. Kahl-

baum bezogenen Präparat gegen $45-47.5^{\circ}$ schmelzenden »Cetylalkohols« ausser Hexadecylalkohol ohne besondere Mühe noch Octadecylalkohol, $C_{18}H_{38}O$, darzustellen und auch diesen letzteren mit meinem synthetischen Produkte zu identificiren.

Zur Trennung der beiden Alkohole schlägt man den nächstliegenden Weg ein: Man führt den rohen Cetylalkohol durch Sättigen der Eisessiglösung mit Chlorwasserstoff unter Erwärmen in die Essigäther über und unterwirft letztere nach dem Ausfällen und Waschen durch Wasser der fraktionirten Destillation bei stark vermindertem Druck (am besten $15-20$ mm). Wie das wohl in der Regel der Fall sein dürfte, bildete das Hexadecylacetat weitaus die Hauptmenge des verarbeiteten Produktes und war unschwer auf den Siedepunkt von $199-201^{\circ}$ (unter 15 mm) zu bringen. Durch alkoholisches Kali wird es in Kaliumacetat und den von Beimengungen nun nahezu freien, normalprimären Hexadecylalkohol zerlegt. Man destillirt letzteren schliesslich noch einmal (Siedepunkt $189-190^{\circ}$ unter 15 mm) und krystallisirt ihn aus schwachem Weingeist um (Schmelzpunkt 49.2 bis 49.3°). Die Verbrennung führte zu 79.41 pCt. Kohlenstoff und 14.15 pCt. Wasserstoff, während der Formel $C_{16}H_{34}O = 79.34$ pCt. Kohlenstoff und 14.05 pCt. Wasserstoff entsprechen. Zwar lässt sich, wie bereits früher (l. c.) mitgetheilt wurde, aus dem rohen Cetylalkohol auch ohne weiteres ein annähernd reiner Hexadecylalkohol herausrectificiren; zweifelsohne verdient jedoch die Benutzung der beständigeren Essigäther bei Darstellung grösserer Mengen des Alkohols den Vorzug.

Sobald man aus dem rohen »Cetylacetat« das Hexadecylacetat abdestillirt hat, bemerkt man die Anwesenheit eines höher siedenden und schmelzenden Essigäthers. In der That geht nun unter 15 mm bei circa $215-225^{\circ}$ Octadecylacetat über, aus welchem nach mehrmaliger Fraktionirung durch Verseifen mit alkoholischem Kali annähernd reiner, normalprimärer Octadecylalkohol erhalten wurde. Noch einmal im Vacuum für sich destillirt und aus Alkohol, worin er in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildete derselbe blendend weisse Blätter, die geschmolzen wiederum zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrten. Genau wie bei dem früher durch Reduktion des Stearinaldehyds gewonnenen Octadecylalkohol lag der Schmelzpunkt kaum tiefer als 59° , und wie dort stellte sich das Thermometer bei der Siedepunktsbestimmung unter 15 mm sofort sehr constant bei 210° ein. Die Elementaranalyse gab 80.04 pCt. Kohlenstoff und 14.15 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{18}H_{38}O = 80.00$ pCt. Kohlenstoff und 14.07 pCt. Wasserstoff verlangt. Das specifische Gewicht der eben geschmolzenen Substanz war $d_{59} = 0.8133$, in genügender Uebereinstimmung mit dem früher für den künstlich dargestellten Alkohol gefundenen $d_{59} = 0.8124$. Die Menge des zwar mit Sorgfalt, aber ohne Rücksicht auf Verluste

gereinigten Octadecylalkohols betrug vorläufig nur 2—3 pCt. des gerade vorliegenden Ausgangsmaterials; jedoch mochte dasselbe dem Anscheine nach mindestens das vier- bis fünffache enthalten haben. — Auf die Anwesenheit tieferer Homologen (wie Tetradecylalkohol u. s. w.), welche wohl beim Rectificiren in sehr kleinen Mengen im Vorlauf der fraktionirten Acetate, sowie in der Mutterlauge vom umkrystallisirten Hexadecylalkohol vorhanden waren, wurde einstweilen keine nähere Rücksicht genommen.

Aus dem rohen, aber von Fettsäuren ganz befreiten Cetylalkohol oder »Aethal« erhielt schon Heintz (Ann. Chem. Pharm. 84, 306; 92, 299 [1854]) beim Erhitzen mit Kalikalk auf circa 270^o die homologen Fettsäuren mit 16 (Palmitinsäure, in reichlichster Menge) und 18 (Stearinsäure, wenig) und hernach auch noch diejenigen mit 12 und 14 Kohlenstoffatomen. Obwohl er die in dem rohen Cetylalkohol enthaltenen Alkohole durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen und rein darstellen konnte, schloss er doch aus seinen Versuchen mit Recht, dass in dem rohen Alkohol ein Gemenge von höheren Holzgeisthomologen vorliege, die zu den obigen Säuren oxydirt würden. Wenn man dieselben trotzdem bisher nicht mit noch grösserer Sicherheit nachweisen oder isoliren konnte (vergl. diese Berichte VI, 1176), so lag die Schwierigkeit in der erst kürzlich beseitigten Unkenntniss von deren Eigenschaften und Verhalten.

Für die Darstellung reiner Derivate des Hexadecylalkohols dürfte es rathsam erscheinen, als Ausgangsmaterial ein Präparat aus »Cetylalkohol« zu verwenden, welches nicht nur durch das übliche Umkrystallisiren von den niederen, sondern namentlich auch durch Rectifikation — am besten des Essigäthers im stark luftverdünnten Raum — von den höheren Homologen möglichst befreit worden ist. Bei sehr beständigen Derivaten ist es mitunter ebenso vortheilhaft, statt des Ausgangsmaterials erst diese letzteren einem entsprechenden Reinigungsprocesse zu unterwerfen, wie das beispielsweise unlängst bei der Gewinnung von reinem Ceten, C₁₆H₃₂, direkt aus Wallrath (diese Berichte XVI, 3022) ausgeführt wurde.

In einer ausführlichen Mittheilung beschreibt M. Guthzeit (Ann. Chem. Pharm. 206, 351—367) mehrere Derivate des »Cetylalkohols« und hebt schliesslich besonders hervor, dass die von ihm dargestellte »Cetylessigsäure, C₁₈H₃₆O₂, nicht wie ursprünglich vermuthet wurde mit der Stearinsäure der Fette identisch sei, sondern ein Isomeres. Während die Stearinsäure bei 69.5—70^o schmilzt, liegt der Schmelzpunkt der Cetylessigsäure zwischen 63 und 64^o.« Ein derartiges Ergebniss erscheint befremdend im Hinblick auf die von mir bald darauf nachgewiesenen Thatsachen, dass sowohl die Stearinsäure (diese

Berichte XV, 1706—1710), als auch der Cetylalkohol (diese Berichte XVI, 1721) — unter letzterem freilich nur der darin enthaltene Hexadecylalkohol verstanden — »normale« Kohlenstoffverbindungen sind. Es sollten demgemäss allen Analogien nach auch die gewöhnliche Stearinsäure und die Cetylessigsäure identisch sein. Dies ist denn auch in Wirklichkeit der Fall, zwar entgegen den Angaben von M. Guthzeit, aber entsprechend der von ihm ebenfalls in's Auge gefassten Möglichkeit. Zur Ausführung der Synthese benutzte derselbe käuflichen (Schmp. 47°), lediglich durch Umkrystallisiren auf den Schmelzpunkt $48.5\text{--}49^{\circ}$ gebrachten »Cetylalkohol«. Er bekam sowohl mit Hilfe der ihm allerdings Schwierigkeiten bietenden Acetessigesterverbindung, als auch unter leichtem Reaktionsverlauf nach der Methode Conrad's mit Malonsäureester dasselbe Präparat. Dieses schmolz einmal bei 63.5 bis 64° , das anderemal bei 63 bis 63.5° , und seine Analysen stimmten auf die Formel $C_{18}H_{36}O_2$.

Nach der genaueren Kenntniss nun des »Cetylalkohols« hat Hr. Th. Steinmann die Darstellung der Cetylessigsäure mit einem zuverlässigen Ausgangsmaterial vorgenommen. Für die Charakterisirung der Substanz schien es genügend, dieselbe durch Zerlegung der Cetylmalonsäure in Kohlendioxyd und Cetylessigsäure zu gewinnen: $C_{19}H_{36}O_4 = C_{18}H_{36}O_2 + CO_2$. Zu einer Lösung von 1.5 Theilen Natrium in 20 Theilen absoluten Alkohols wurden 10 Theile Malonsäureester (durch Vacuumdestillation gereinigt) und 22 Theile Jodcetyl hinzugefügt. Das Jodcetyl war aus gut gereinigtem Hexadecylalkohol vermittelst Einleiten von Jodwasserstoff erhalten worden. Die Mischung wurde etwa eine Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Der so entstandene Cetylmalonsäureester wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols durch höchst concentrirte Kalilauge auf dem Wasserbade verseift und die nahezu feste Seife nach dem Zusatz einer grossen Wassermenge und der Neutralisation des meisten überschüssigen Kalihydrats mit Salzsäure, durch Chlorcalciumlösung in das Kalksalz übergeführt. Das Calciumcetylmalonat wurde nach der successiven Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether zur Extraktion von Beimengungen durch Erwärmen mit Salzsäure zerlegt. So resultirte eine, aus schwachem Weingeist umkrystallisirt, bei $120\text{--}121^{\circ}$ (Guthzeit beobachtete $115\text{--}117^{\circ}$) schmelzende Cetylmalonsäure. Für deren völlige Reindarstellung dürfte jedoch in Zukunft zu berücksichtigen sein, dass dieselbe nicht erst bei circa 150° , sondern schon gleich oberhalb des Schmelzpunktes (vielleicht sogar schon bei noch tieferer Temperatur) Kohlendioxyd zu verlieren beginnt. Zur Controlirung der Zusammensetzung wurde übrigens das Barytsalz dargestellt und analysirt. Dasselbe enthielt, scharf getrocknet, 29.24 pCt. Baryum, während die Formel des Baryumcetylmalonats, $C_{19}H_{34}O_4Ba = 29.59$ pCt.

Baryum verlangt. Die freie Cetylmalonsäure geht beim Erwärmen, besonders rasch, wenn man die Temperatur auf 150—180° steigert, unter Abspaltung von Kohlendioxyd quantitativ in »Cetylessigsäure« über. Diese schmolz als fast farbloses Rohprodukt und ohne jede weitere Reinigung sofort bei 68° und siedete unter 15 mm Druck vollkommen constant bei 232° (corrigirt). Die letztere Beobachtung stimmt ganz genau mit meiner früheren für gewöhnliche Stearinsäure überein (diese Berichte XVI, 1722 und 1726). Der am Rohprodukt der »Cetylessigsäure« wie gewöhnlich in solchen Fällen und offenbar in Folge unbedeutender secundärer Beimengungen etwas zu tief gefundene Schmelzpunkt war nach der Destillation bereits um ein wenig gestiegen und lag nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, wie derjenige einer zugleich an's Thermometer gehefteten Probe von gewöhnlicher Stearinsäure, bei 69.2° (uncorrigirt). Die Verbrennung des destillirten und aus Alkohol in grossen, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirten Präparats gab 76.05 pCt. Kohlenstoff und 12.93 pCt. Wasserstoff; für die Formel der Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, berechnen sich 76.05 pCt. Kohlenstoff und 12.67 pCt. Wasserstoff. Zuverlässiger noch für die Feststellung der Molekulargrösse der »Cetylessigsäure« ist eine Metallbestimmung in dem zu diesem Zwecke dargestellten Barytsalz; gefunden wurden 19.58 pCt. und 19.68 pCt. Baryum, während sich für Baryumstearat, $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba = 19.48$ pCt. Baryum berechnen. Damit ist die Identität der »Cetylessigsäure« und der gewöhnlichen (normalen) Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, definitiv erwiesen. Zugleich liegt somit für den Körper eine nicht uninteressante Bildungsweise vor.

Am Schlusse dieser kleinen Arbeit möchte ich noch vorschlagen, zur sicheren Vermeidung von Irrthümern dem rohen »Aethyl« aus Wallrath zwar wie bisher den Namen »Cetylalkohol« zu belassen, dagegen den daraus gewonnenen und soviel als möglich von seinen Homologen befreiten Hexadecylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, immer durch diese letztere Benennung zu bezeichnen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1884.