

**256. Max Gröger: Vorläufige Mittheilung über die Oxydation von Talgfettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.**

(Eingegangen am 30. April.)

Verseift man Talgfettsäuren mit Kalilauge und erwärmt die wässerigen Seifenlösungen mit Kaliumpermanganatlösung, so findet eine Entfärbung der letzteren unter Ausscheidung von Manganhyperoxyd (bezw. Kaliummanganit), und zwar bei geringem Zusatze fast augenblicklich, bei allmählicher Steigerung der Kaliumpermanganatmenge immer langsamer und langsamer statt.

Filtrirt man die alkalische Lösung vom Manganniederschlage ab und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht stets eine Fällung von unlöslichen Säuren, während flüchtige Fettsäuren (vorwiegend Essigsäure) in Lösung bleiben.

Der Schmelzpunkt der unlöslichen Säuren ist bei Anwendung einer geringeren Menge Kaliumpermanganat höher (weit über dem Schmelzpunkte der angewandten Fettsäuren gelegen) und wird bei grösserer niedriger. Mit dem Sinken des Schmelzpunktes der unlöslichen Säuren des Oxydationsproduktes nimmt die Menge der gebildeten löslichen Fettsäuren zu. Die unlöslichen Säuren erweisen sich als Gemenge von Oxyfettsäuren von der allgemeinen Formel  $C_n H_{2n} O_p$ . Das Molekulargewicht dieser Säuren, bezw. der Kohlenstoffgehalt ist bei Anwendung von wenig Kaliumpermanganat grösser als bei Verwendung grösserer Mengen, so zwar, dass sich zuerst sehr kohlenstoffreiche Oxyfettsäuren bilden, die bei fortgesetzter Oxydation in einfachere Verbindungen sich spalten.

Die Trennung dieser Oxydationsprodukte wurde durch fraktionirte Fällung und Krystallisation bewerkstelligt. In grösserer Menge und in völlig reinem Zustande konnte ich bis jetzt aber nur eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{26} H_{52} O_6$  erhalten, und zwar in folgender Weise:

Frischer Rindstalg, im Laboratorium bei Wasserbadhitze ausgelassen und filtrirt, wurde mit reinem Aetzkali verseift, die Seife durch Schwefelsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Fettsäuren gewaschen. 100 ccm der geschmolzenen Talgfettsäuren wurden durch Zusatz von 50 ccm Kalilauge (50 g Kali dep. in 100 g Wasser) verseift, die Seife in 1 L kochenden Wassers gelöst und mit 1 L neutraler wässriger Kaliumpermanganatlösung (enthaltend 50 g Kaliumpermanganat) versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach eingetretener Entfärbung wurde der Manganniederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die abgeschiedenen unlöslichen Säuren mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet. 80 g dieser

Säuren wurden mit 300 ccm Aether auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie sich sonderten in einen in Aether fast unlöslichen und einen darin leicht löslichen Theil. Nach dem Erkalten wurde das Ungelöste abfiltrirt und mit kleinen Mengen kalten Aethers mehrmals ausgewaschen. Der in Aether schwer lösliche Rückstand (ca. 10 g) wurde aus kochendem absoluten Alkohol, in welchem er sich leicht löst, mehrmals umkrystallisirt. Nach viermaligem Umkrystallisiren wurde Constanz des Schmelzpunktes erreicht und es erwies sich die Säure auch bei der Durchführung einer fraktionirten Fällung als homogen.

Bewirkt man, dass die Abkühlung der heissen alkoholischen Lösung sehr langsam stattfindet, indem man sie mit schlechten Wärmeleitern umgibt, so scheiden sich völlig regelmässig entwickelte, rhombenförmige, farblose Krystallblättchen aus, die nach dem Trocknen Seidenglanz besitzen.

Die einfachste Formel, welche sich aus der Elementaranalyse für diese Verbindung ergibt, ist  $C_{13}H_{26}O_3$ ; nach der Zusammensetzung des neutralen Silbersalzes muss man ihr aber die doppelte Formel beilegen.

Ber. für $C_{26}H_{52}O_6$		Gefunden	
		I.	II.
C	67.82	67.77	67.80 pCt.
H	11.30	11.38	11.37 »
O	20.87	—	— »

Die Säure  $C_{26}H_{52}O_6$  schmilzt bei  $122.5^{\circ}C$ . zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung sich theilweise verflüchtigt. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether sehr schwer, in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem mässig löslich. Mit Kalilauge giebt sie beim Erwärmen eine klare Lösung, die, wenn sie concentrirt ist, beim Erkalten das Kaliumsalz als weissen feinpulverigen Niederschlag fallen lässt, der sich aber in grösserer Menge kalten Wassers vollständig klar löst. Ganz ebenso verhält sie sich gegen wässrige Ammoniaklösung.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in heissem Ammoniak gelöst, mit überschüssiger ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salpetersäure das Silbersalz ausgefällt, wobei die Reaktion etwas alkalisch gelassen wurde, um die etwaige Bildung eines sauren Salzes zu verhindern. Das Silbersalz bildet einen flockigen, weissen Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen bei  $110^{\circ}C$ . analysirt wurde.

Ber. für $C_{26}H_{51}AgO_6$		Gefunden	
		I.	II.
C	55.02	54.89	54.92 pCt.
H	8.99	9.12	9.19 »
Ag	19.05	19.15	19.15 »
O	16.93	—	— »

Ob die Säure  $C_{26}H_{52}O_6$  ihre Entstehung der Oelsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder mehreren von diesen zugleich verdankt, konnte ich noch nicht sicher entscheiden; da ich aber bei Verwendung einer neunmal so grossen Menge Kaliumpermanganat zur Oxydation als jetzt beschrieben im Oxydationsprodukt noch unveränderte Stearinsäure und Säuren, die sich als Derivate der Palmitinsäure auffassen lassen, aufgefunden, so ist es wahrscheinlich, dass sie aus der Oelsäure entstanden.

Ich behalte mir das nähere Studium der Säure  $C_{26}H_{52}O_6$ , sowie der Produkte, welche die Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure bei der Oxydation mit Permanganat geben, vor.

Brünn, Chem. Lab. der k. k. Staatsgewerbeschule, im April 1885.

### 257. H. Wichelhaus: Zur Kenntniss der krystallisirten Base aus Methylviolett.

[Mittheilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 1. Mai.)

Nachdem A. W. Hofmann Krystallformen des in jüngster Zeit fabrikmässig hergestellten »Krystallvioletts« mitgetheilt hat <sup>1)</sup>, glaube ich die von mir veranlassten Messungen der krystallisirten Base aus Methylviolett und der Produkte der Badischen Anilin- und Sodafabrik zum Vergleiche veröffentlichen zu sollen.

Dieselben wurden im Institute des Hrn. Prof. Groth in München von Hrn. Dr. Grünling ausgeführt und ergaben bisher Folgendes:

#### »1. Krystallbase M Ia und M Ib (aus Methylviolett).



Die Krystalle dieser beiden Basen sind dünne, langgestreckte Prismen, ohne Endflächen, von violetter Farbe. Den optischen Eigenschaften nach sind dieselben monosymmetrisch. Der Winkel des Prismas beträgt  $69^{\circ} 13'$ .

Wesentlich unterscheiden sich diese Krystalle von den beiden sub 2) beschriebenen dadurch, dass dieselben keinerlei Spaltbarkeit zeigen und eine ganz andere Lage der optischen Axen besitzen, da bei ihnen auf jeder der Prismenflächen eine optische Axé fast senkrecht austritt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 767.