

421. F. Krafft: Ueber Isolirung der höheren Normalparaffine aus Braunkohlenparaffin.

(Ueber höhere Normalparaffine. IV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die in mehrfacher Weise ausgeführte Synthese der höheren normalen Methanhomologen und die hierdurch erlangte genaue Kenntniss von deren hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften ermöglicht unter anderem auch die Lösung der Frage nach dem Vorhandensein dieser Kohlenwasserstoffe in einem der wichtigeren, aber unverhältnissmässig wenig erforschten Industrieerzeugnisse, dem Paraffin.

Das zuerst 1830 von Reichenbach namentlich aus dem Holztheer gewonnene und als »Paraffin« bezeichnete Präparat wurde 1832 auf Liebig's Veranlassung durch Jules Gay-Lussac analysirt. Das Mittel scharf stimmender Analysen der bei 43.7° schmelzenden Substanz war 85.22 pCt. Kohlenstoff und 14.98 pCt. Kohlenstoff: Zahlen, welche genau die Zusammensetzung von höheren Gliedern der Sumpfgasreihe C_nH_{2n+2} geben (man hat z. B. für $C_{24}H_{50} = 85.21$ pCt. Kohlenstoff und 14.79 pCt. Wasserstoff). Trotz dieser analytischen Daten und obwohl er mit Schwefelsäure aus dem Paraffin kein der Aethylschwefelsäure ähnliches Product gewinnen konnte, gelangte Gay-Lussac irrigerweise zu der Schlussfolgerung: es enthalte das Paraffin Kohlenstoff und Wasserstoff genau in demselben Verhältniss C_nH_{2n} wie das ölbildende Gas (mit 85.71 pCt. Kohlenstoff und 14.29 pCt. Wasserstoff). Deshalb hielt später Ettling den aus destillirtem Bienenwachs gewonnenen Kohlenwasserstoff, welcher ja thatsächlich ein Olefin ist, für identisch mit dem Paraffin, und ebenso meinte Lewy, die Destillationsproducte aus Schiefeln, Bienenwachs und Carnaubawachs für identisch erklären zu können. Erst durch Brodie's Untersuchungen wurde 1849 der wahre Sachverhalt in befriedigender Weise dargestellt; die aus Bienenwachs erhaltene Substanz reinigte er durch Rectification über Kalium und Umkrystallisiren aus Aether und nannte den bei 62° schmelzenden Körper »Melen«. Er betrachtete denselben als das ölbildende Gas des Wachsalkohols und gab ihm dementsprechend die Molecularformel $C_{30}H_{60}$; ganz ebenso fasste er das aus chinesischem Wachs erhaltene »Ceroten«, Schmelzpunkt $57-58^{\circ}$, auf. Von wesentlicher Bedeutung war ferner, dass Brodie nun die Verschiedenheit der Wachsderivate vom Reichenbach'schen Paraffin feststellte, indem er bemerkte, man habe mit Unrecht, ohne zu unterscheiden, diesen Namen einer Anzahl von Kohlenwasserstoffen beigelegt, welchen die Formel C_nH_{2n} entweder wirklich oder nur annäherungsweise zukomme, und deren Identität man etwas voreilig angenommen habe.

Reichenbach selbst konnte bereits 1854 das Vorhandensein einer wirklichen Paraffinindustrie constatiren; deren Aufschwung veranlasste natürlich zum erneuten Studium dieses Productes. Eine genauere Untersuchung von Paraffinen, welche aus verschiedenen Materialien gewonnen waren, wurde 1857 von Th. Anderson ausgeführt. Derselbe beobachtete, dass diesem Körper sehr abweichende Eigenschaften zukommen. Paraffin aus Bogheadkohle war einmal nach dem Schmelzen bei 45.5° sehr krystallinisch, ein anderes mal vom Schmelzpunkt 52° und von körniger Structur; Paraffin aus Rangoon-Naphta schmolz bei 61° und solches aus Torf bei 46.7° . Der Kohlenstoffgehalt aller dieser Sorten variirte nur von 84.95 bis zu 85.28 pCt. und der Wasserstoffgehalt nur von 15.05 bis zu 15.36 pCt. Aus diesen Analysen schliesst der Verfasser, dass nicht der gewöhnlichen Annahme zufolge alle Paraffinsorten als Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n}$ zu betrachten seien, sondern einige derselben die Formel $C_n H_{2n+2}$ haben, indem beispielsweise der Kohlenwasserstoff $C_{20} H_{42} = 85.10$ pCt. Kohlenstoff und 14.90 pCt. Wasserstoff enthält. Eine Molecularformel konnte freilich Anderson für kein Paraffin aufstellen.

Bei allen Erfolgen, welche die Paraffinindustrie selbst aufzuweisen hatte, seitdem man von 1856 an dieses werthvolle Material aus sächsischer Braunkohle, besonders in der Umgegend von Halle, Weissenburg und Zeitz gewann, blieb doch die chemische Kenntniss des Paraffins im Wesentlichen auf die Annahme Anderson's beschränkt, dass man es hier mit einem unentwirrbaren Gemisch homologer, vielleicht sogar isomerer höherer Glieder der Sumpfgasreihe zu thun habe. In der That ist auch die tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften von höheren vollkommen reinen Normalparaffinen, wie ich dieselbe schon früher mitgetheilt habe, keineswegs dazu angethan, jene Annahme zu entkräften, so gering sind die eine Trennung ermöglichenden Differenzen in den Eigenschaften benachbarter Homologen. Trotzdem ist durch die seither noch vermehrten Versuche zur Darstellung von höheren Normalparaffinen und deren hierdurch erlangte sichere Kenntniss die Frage nach der Zusammensetzung des Handelsparaffins wieder mehr in den Vordergrund gerückt worden. Aus den Versuchen, deren Mittheilung ich mir erlauben möchte, ergibt sich nun entgegen der bisher üblichen Ansicht die Möglichkeit, Paraffine mit Hülfe der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume mindestens sehr annähernd in ihre Bestandtheile zu zerlegen.

Diese Möglichkeit lässt sich übrigens schon von vornherein aus einigen Betrachtungen folgern. In der für den Begriff der Homologie so wichtigen Fettsäurereihe, um nur diese hier zu nennen, ist man bei der Trennung der einzelnen Glieder auf beträchtliche Schwierigkeiten gestossen. Von der fälschlich für Propionsäure gehaltenen Butteressigsäure an, die sich nur unvollkommen durch eine grössere

Anzahl von Fractionirungen in ihre 43⁰ von einander siedenden Componenten zerlegen lässt, bis zu Erfahrungen der jüngsten Zeit hat man die Schwierigkeit kennen gelernt, welche der Trennung benachbarter homologer Fettsäuren durch Fractioniren entgegensteht. Dagegen besitzt man in den Estern dieser Säuren Derivate, welche eine scharfe Trennung mit verhältnissmässiger Leichtigkeit gestatten. Zur Erklärung dieser Unterschiede hat man die Vermuthung geäussert, es sei die im letzteren Falle so wesentlich erleichterte Trennung dem tieferen Siedepunkt der Ester, gegenüber demjenigen der freien Säuren zuzuschreiben: eine Annahme, welche zur Erklärung des Sachverhalts aber schon deshalb nicht ausreicht, weil Ester von einer bestimmten Siedetemperatur sich ganz leicht, dagegen gerade so hoch siedende Säuren sich kaum von einander durch Fractioniren trennen lassen. Es fällt wohl nicht schwer, tieferliegende Gründe für dieses abweichende Verhalten von Säuren und Estern zu finden. — Bekanntlich ist die Dampfdichte der Ameisensäure, Essigsäure und ihrer Homologen bis weit über den Siedepunkt »anormal« und beträchtlich zu gross. Uebereinstimmend erblickt man die Ursache hiervon im Vorhandensein von grösseren Molecularcomplexen, welche erst hoch über dem gewöhnlichen Kochpunkt der Substanz vollständig in Moleküle von »normaler« Grösse zerfallen sind, für die Essigsäure beispielsweise erst bei 250⁰, für die Buttersäure bei 260⁰.

Es sind also innerhalb bedeutender Temperaturgrenzen selbst chemisch reine Fettsäuren, besonders die Anfangsglieder der Reihe im flüssigen wie im gasförmigen Zustande Moleculargemische¹⁾. Da nun anzunehmen ist, dass die Fähigkeit sich derart an einander zu lagern auch für chemisch verschiedene Fettsäuremoleküle besteht, so treten für ein Gemenge mehrerer Fettsäuren offenbar recht complicirte Zustände solcher Molecularadditionen ein. Dass ein solches Gemisch einer Trennung durch fractionirte Destillation ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegenstellt, liegt auf der Hand. Im Gegensatz zu den freien Fettsäuren zeigen deren Ester keinerlei Polymerisationserscheinungen: vielmehr bestehen ihre Dämpfe nur aus gleichartigen Molekülen ohne wechselseitige Verwandtschaft und lässt sich darum ein Gemisch mehrerer Ester durch Fractioniren verhältnissmässig leicht trennen. Die Polymerisationsfähigkeit der freien Säuren ist wohl hauptsächlich der Carboxylgruppe zuzuschreiben, d. h. die Folge einer scharf hervortretenden chemischen Function; das abweichende Verhalten der Ester rührt somit von der Neutralisation

¹⁾ Theilweise aus diesem Grunde habe ich seiner Zeit von einer geplanten (diese Berichte XI, 2220) weiteren Untersuchung der Fettsäuren Abstand genommen und mich zunächst der Synthese der Kohlenwasserstoffe zugewandt, welche für mehrere Probleme ein geeigneteres Material abgeben.

dieser Carboxylgruppe her. — Will man diesen allgemeinen Sachverhalt speciell auf den vorliegenden Fall anwenden, so kommt man für die Paraffine oder »gesättigten Kohlenwasserstoffe« zu der Folgerung, dass sie entsprechend ihrer relativ grossen chemischen Indifferenz und dem Zurücktreten molecularer Verwandtschaften durch fractionirte Destillation selbst noch hoch oben in der Reihe, wo Schmelz- und Siedepunkte nahe bei einander liegen, mit besonderer Leichtigkeit zu trennen seien. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Zur einlässlichen Untersuchung diente mir ein grossblättrig kristallinisches, in der Kälte vollkommen festes, von ca. 30—35° schmelzendes Paraffin, sogenanntes Schuppenparaffin, welches in der Nähe von Halle aus Braunkohlen gewonnen worden war. Die Elementarzusammensetzung dieses gegen Schwefelsäure und Brom indifferenten Materials war 84.98 pCt. Kohlenstoff und 15.09 pCt. Wasserstoff, also genau diejenige, welche höheren Gliedern der Paraffinreihe zukommt. Auch die Dichte der eben geschmolzenen Substanz fand sich in genügender Uebereinstimmung mit den Zahlen, welche früher von mir für die gerade verflüssigten höheren Methanologen beobachtet wurden: es war $D_{35} = 0.7798$. Ein weiterer Versuch zeigte, dass das vorliegende Schuppenparaffin unter einem Druck von 15 mm, bei welchem noch nicht die geringste Veränderung derartigen Materials eintritt, durchaus keinen constanten Siedepunkt besass, vielmehr von 185—235° überdestillirte. Es wurden nunmehr 350 g dieser Substanz einer fortgesetzten systematischen Fractionirung unter einem Druck von 15 mm unterworfen. Ohne auf die Einzelheiten dieser mit allen Vorsichtsmassregeln ausgeführten Arbeit, die mehrere Wochen beanspruchte, hier näher einzugehen, bemerke ich nur, dass man schon mit einem verhältnissmässig geringen Aufwand von Zeit und Mühe wenigstens annähernd das gleiche Trennungsergebniss erzielen kann. Für dieses Mal kam es wesentlich darauf an, zu einer möglichst vollständigen Trennung mit thunlichst geringem Substanzverlust zu gelangen. Ferner schien es unerlässlich, durch häufiger wiederholtes Rectificiren der bald anscheinend recht constant siedenden Hauptfractionen, soweit es auf diesem Wege überhaupt erreichbar ist, die Gewissheit zu erhalten, dass in denselben chemische Individuen vorlagen. — Schon bei den ersten Fractionirungen machte sich ein beträchtliches Sinken der Siedetemperatur für die zuerst übergehenden Antheile des anfänglich der Hauptmenge nach von 195—215° kochenden Paraffins bemerklich und ebenso ein mehr und mehr zunehmendes Steigen des Thermometers für die höheren Fractionen. Dieses Auseinanderrollen des Paraffins in seine Bestandtheile, wie man wohl sagen kann, war bereits nach sechsmaligem vorsichtigem Fractioniren

soweit vollendet, dass sich ein ziemlich sicheres Urtheil über die anwesenden Kohlenwasserstoffe bilden liess. Es fielen nun die Siedepunkte der 7 Hauptfractionen genau mit denen zusammen, welche früher von mir für die künstlich dargestellten Normalparaffine von $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$ angegeben wurden. Allerdings schmolzen diese fast ganz zwischen je 2^o übergehenden Hauptfractionen jetzt durchweg noch 2—3^o tiefer, als die reinen synthetischen Kohlenwasserstoffe von entsprechenden Siedepunkten. Ferner war das Gewicht der Zwischenfractionen immer noch sehr beträchtlich neben demjenigen der Hauptmengen. Die ganze Reihe wurde deshalb noch weiterer wiederholter Fractionirung von unten bis oben hinauf unterworfen, hierbei jedoch die aus den bisherigen Zwischenfractionen neu gewonnenen, allmählich ebenfalls constanter siedenden Antheile nicht den bereits auf ganz bestimmte Siedepunkte eingestellten Hauptportionen hinzugefügt, sondern für sich belassen, bis sie schliesslich bei fortgesetzter Arbeit mit jenen nahezu gleiche Schmelz- und Siedepunkte erhielten. Nachdem so die in Arbeit genommenen 350 g im Ganzen zwölfmaliger sorgfältiger Fractionirung unterworfen und die einzelnen Fractionen aus passenden Mengen Aetherweingeist umkrystallisirt worden waren, um geringfügige ölige Beimengungen zu entfernen, die sich beim vieltägigen Siedelassen gebildet haben mochten, stellten sich insgesamt 263.2 g auf scharfe Siedepunkte ein, die wie auch die Schmelzpunkte der einzelnen Präparate mit denjenigen künstlicher Normalparaffine zusammenfielen, was aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Kohlenwasserstoff	Es wurden erhalten	Siedepunkt unter 15 mm	Schmelzpunkte	Gesammtgewicht
Heptadecan $C_{17}H_{36}$	1 Fraction	169—170 ^o	22 ^o	5 g
Octadecan $C_{18}H_{38}$	2 Fractionen	181—182 ^o	26.4—27.5 ^o	22.9 g
Nonadecan $C_{19}H_{40}$	3 -	192—193 ^o	30.5—32.5 ^o	79.4 g
Eicosan $C_{20}H_{42}$	3 -	204—205 ^o	34.6—37 ^o	85.1 g
Heneicosan $C_{21}H_{44}$	3 -	214—215 ^o	38 —40 ^o	42.4 g
Docosan $C_{22}H_{46}$	2 -	224—225 ^o	42 —43.5 ^o	20.1 g
Tricosan $C_{23}H_{48}$	2 -	234—235 ^o	45 —48 ^o	8.3 g

Zum Vergleich hiermit, wie auch für die weiter unten folgenden Daten zur Identification der einzelnen Kohlenwasserstoffe gebe ich in einer zweiten kleinen Tabelle die charakteristischen Eigenschaften der nämlichen höheren Normalparaffine nach den früheren Angaben (diese Berichte XV, 1720):

Normalparaffin	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter 15 mm	Spec. Gew. eben geschmolzen
Heptadecan $C_{17}H_{36}$. . .	22.5 ^o	170 ^o	0.7767
Octaderan $C_{18}H_{38}$. . .	28 ^o	181.5 ^o	0.7768
Nonadecan $C_{19}H_{40}$. . .	32 ^o	193 ^o	0.7774
Eicosan $C_{20}H_{42}$	36.7 ^o	205 ^o	0.7779
Heneicosan $C_{21}H_{44}$. . .	40.4 ^o	215 ^o	0.7783
Docosan $C_{22}H_{46}$	44.4 ^o	224.5 ^o	0.7782
Tricosan $C_{23}H_{48}$	47.7 ^o	234 ^o	0.7785

Um die Identität der Kohlenwasserstoffe aus Braunkohlenparaffin mit den künstlichen Normalparaffinen so sicher zu stellen, als dieses im Hinblick auf die theoretisch denkbaren sehr zahlreichen Isomeriefälle zur Zeit überhaupt möglich ist, wurden die sämtlichen obigen Fractionen, bis zur völligen Constanz ihrer Eigenschaften, nochmaliger wiederholter Rectification sowie Unkrystallisation aus Aetherweingeist unterworfen. Durch die hiermit verbundenen unvermeidlichen Verluste sank das Gesamtgewicht der nunmehr nach gewöhnlichen Begriffen als vollkommen rein zu betrachtenden Kohlenwasserstoffe auf 216.9 g — immerhin ein höchst befriedigendes Ergebniss im Hinblick auf die fast dreimonatliche, anfangs nicht ganz mit quantitativer Sorgfalt durchgeführte Bearbeitung der 350 g Schuppenparaffin.

Im Folgenden werden die so isolirten Kohlenwasserstoffe mit-samt den Dichtebestimmungen und analytischen Belegen kurz auf-geführt.

Heptadecan, $C_{17}H_{36}$. Von diesem Kohlenwasserstoff wurden schliesslich 5 g erhalten, die in genauer Uebereinstimmung mit dem künstlichen Paraffin unter 15 mm bei 169—170^o übergangen; das Destillat erstarrte grossblättrig krystallinisch und schmolz wieder bei 22.1—22.3^o; das spezifische Gewicht des verflüssigten Körpers bei 22.5^o (dem Schmelzpunkt des synthetischen Heptadecans) war 0.7768. Diese Eigenschaften blieben nach wiederholter Krystallisation aus Aetherweingeist unverändert: Schmelzpunkt 22.2—22.4^o; spezifisches Gewicht bei 22.5^o = 0.7768. Die Elementarbestimmung ergab 84.87 pCt. Kohlenstoff und 15.13 pCt. Wasserstoff, während sich für $C_{17}H_{36}$ = 85.00 pCt. Kohlenstoff und 15.00 pCt. Wasserstoff berechnen.

Octadecan, $C_{18}H_{38}$. Hiervon lagen zuletzt drei Fractionen mit übereinstimmendem Siedepunkte 181—182^o unter 15 mm vor:

1. 3.6 g vom Schmelzpunkte 26.5—27.5^o und dem spezifischen Gewicht 0.7769 als Flüssigkeit bei 28^o. 2. 9 g vom Schmelzpunkte

27.2—27.6° und dem specifischen Gewicht 0.7767 bei 28°. 3. 3.9 g die bei 27.4—27.6° schmolzen und bei 28° die Dichte 0.7766 hatten. Sämmtliche drei Portionen wurden vereinigt aus Aetherweingeist umkrystallisirt und schmolzen jetzt constant bei 27.7—27.9°. Dieses Präparat hatte bei 28° die Dichte 0.7766 und enthielt 84.95 pCt. Kohlenstoff und 15.09 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_{18}H_{38}$ verlangt 85.04 pCt. Kohlenstoff und 14.96 pCt. Wasserstoff. Beim Erstarren zeigen auch die Paraffine aus Braunkohle die schon früher für die synthetischen Kohlenwasserstoffe beschriebenen hexagonalen Tafeln mit eigenthümlichen diagonalen Furchungen.

Nonadecan, $C_{19}H_{40}$. Die drei Fractionen dieses in reichlicher Menge im untersuchten Schuppenparaffin vorhandenen Kohlenwasserstoffs siedeten unter 15 mm ganz übereinstimmend bei 193° und hatten auch im Uebrigen genau die Eigenschaften des synthetischen normalen Nonadecans. Es wurden erhalten: 1. 6.6 g vom Schmelzpunkt 31.4 bis 31.8°; $D_{32} = 0.7774$. 2. 29.8 g vom Schmelzpunkt 31.6—31.9°; $D_{32} = 0.7775$. 3. 25.7 g vom Schmelzpunkt 31.6—32.2°; $D_{32} = 0.7775$. Alle drei Portionen wurden zusammen aus Aetherweingeist umkrystallisirt und nochmals rectificirt. Der Schmelzpunkt lag jetzt bei 31.8—32.1°; $D_{32} = 0.7776$; die Analyse führte zu 85.00 pCt. Kohlenstoff 14.95 pCt. Wasserstoff; die Berechnung ergibt für $C_{19}H_{40} = 85.075$ pCt. Kohlenstoff und 14.925 pCt. Wasserstoff. Mit diesen Paraffinen in Schwefel- und Anthracendampf versuchte Dampfdichtebestimmungen zeigten die Zersetzlichkeit der Substanzen bei so hohen Temperaturen und darum kein befriedigendes Resultat; es wurde deshalb von der Bestimmung der Dampfdichte, die sich im luftverdünnten Raum übrigens wohl ausführen lassen dürfte, Abstand genommen — im Hinblick auf die grosse Schärfe der Dichtebestimmungen für den tropfbarflüssigen Zustand.

Eicosan, $C_{20}H_{42}$. Dieser Körper war im verarbeiteten Schuppenparaffin in noch etwas grösserer Menge vorhanden als das Nonadecan, und bildete somit den Hauptbestandtheil desselben, ursprünglich wohl etwa ein Drittheil von dessen Gewicht ausmachend. Es wurden erhalten 73.1 g in drei Fractionen, die unter 15 mm ganz bei 205° destillirten. 1. 19.3 g schmolzen bei 35.5—36.5° (die Anfangstemperatur des Schmelzpunktes bezieht sich diesweilen auf das mit einer scharfen Loupe wahrnehmbare Erweichen der in's Capillarröhrchen geschobenen Probe; die eigentliche Schmelzung fand hier z. B. zwischen 36.3—36.5° statt); $D_{36.7} = 0.7777$. 2. 49.4 g schmolzen bei 35.7—36.3° und hatten nähmliche Dichte 0.7777 bei 36.7°. 3. 4.4 g vom Schmelzpunkte 36.3—36.6 zeigten $D_{36.7} = 0.7778$. Wie zu erwarten war, veränderte sich der Schmelzpunkt der drei aus Aetherweingeist vereinigt umkrystallisirten Portionen, wie auch das specifische Gewicht nicht mehr wesentlich: ersterer lag jetzt definitiv bei 36.6—36.7° und letzteres

war $D_{36.7} = 0.7777$. Eine Verbrennung führte zu 85.07 pCt. Kohlenstoff und 15.04 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_{20}H_{42}$ fordert 85.10 pCt. Kohlenstoff und 14.90 pCt. Wasserstoff. Die Identität dieses Braunkohlenparaffins mit dem künstlichen Normaleicosan erscheint durch vorstehende Zahlen so sicher gestellt, als das überhaupt im Hinblick auf die vielen denkbaren Isomeren möglich ist.

Heneicosan, $C_{21}H_{44}$. Auch dieses Hydrocarbür war im untersuchten Handelsparaffin in so reichlicher Menge vorhanden, dass sich wie für die beiden vorhergehenden Homologen sein Herausfractioniren behufs möglicher Isolirung zu weiterer Untersuchung oder Bearbeitung noch lohnen dürfte. Es wurden zusammen 38 g reine Substanz erhalten: 1. 8.8 g vom Schmelzpunkte $39.8 - 40.4^{\circ}$; $D_{40.4} = 0.7784$. 2. 23.4 g, die ursprüngliche »Hauptfraction« vom Schmelzpunkte $39.8 - 40.2^{\circ}$; $D_{40.4} = 0.7782$. 3. 5.8 g die bei $39.5 - 40.3^{\circ}$ schmolzen; $D_{40.4} = 0.7784$. Diese drei Fractionen, welche unter 15 mm ganz gleichmässig bei 215° siedeten, wurden nochmals zusammen aus Aetherweingeist umkrystallisirt und so wie die übrigen Homologen in silberglänzenden Krystallblättern erhalten. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei $40.1 - 40.4^{\circ}$ und für die geschmolzene Substanz war das spezifische Gewicht bei $40.4^{\circ} = 0.7784$. Die Analyse gab 85.06 pCt. Kohlenstoff und 14.95 pCt. Wasserstoff; $C_{21}H_{44}$ verlangt 85.13 pCt. Kohlenstoff und 14.87 pCt. Wasserstoff.

Docosan, $C_{22}H_{46}$. Es resultirten zwei Fractionen von den Eigenschaften dieses Körpers, die ebenfalls jede für sich durch wiederholte Rectificationen und Umkrystallisationen aus Aetheralkohol gereinigt wurden, so lange überhaupt noch eine Aenderung in den Eigenschaften bemerkbar war. 1. 6.2 g siedeten unter 15 mm bei $224 - 225^{\circ}$, schmolzen bei $43.6 - 44.1^{\circ}$ und hatten bei 44.4° das spezifische Gewicht 0.7781. 2. 10.5 g destillirten unter 15 mm ebenfalls bei $224 - 225^{\circ}$, schmolzen bei $43.6 - 44.1^{\circ}$ und zeigten $D_{44.4} = 0.7778$. Nach dem weiteren Umkrystallisiren der zwei vereinigten Theile lag der Schmelzpunkt kaum verändert bei $43.8 - 44.2^{\circ}$, das spezifische Gewicht war 0.7782 bei 44.4° und bei der Kohlenstoffbestimmung ergaben sich 85.27 pCt. Kohlenstoff und 15.03 pCt. Wasserstoff; für $C_{22}H_{46}$ berechnen sich 85.16 pCt. Kohlenstoff und 14.84 pCt. Wasserstoff.

Tricosan, $C_{23}H_{48}$. Der letzte Körper, welcher sich aus dem Schuppenparaffin noch in einer zum sicheren Nachweis ausreichenden Quantität von constanten Eigenschaften isoliren liess, war unter 15 mm bei 234° siedendes Tricosan. Es wurden 5.5 g erhalten, die bei $47.6 - 47.8^{\circ}$ schmolzen und verflüssigt bei 47.7° das spezifische Gewicht 0.7786 hatten, sich also durchaus nicht vom synthetischen Normaltricosan unterschieden. Die Analyse dieses Präparates ergab 85.12 pCt. Kohlenstoff und 14.92 pCt. Wasserstoff; die für $C_{23}H_{48}$ berechneten Zahlen sind 85.185 pCt. Kohlenstoff und 14.815 pCt. Wasserstoff.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass die Isolirung sämmtlicher in einem Handelsparaffin enthaltenen Methanhomologen eine Aufgabe ist, die zwar bei einiger Uebung keine nennenswerthen Schwierigkeiten bietet aber immerhin einen namhaften Zeitaufwand erfordert. Mit ganz geringer Mühe lässt sich dagegen die annähernde Reindarstellung jedes einzelnen derjenigen zwei oder drei Kohlenwasserstoffe ausführen, welche — wie im vorliegenden Falle *Nonadecan*, *Eicosan* und *Heptacosan* — die Hauptbestandtheile eines solchen Handelsproductes bilden. Es handelt sich dabei nur um ein einfaches Herausfractioniren des gerade gewünschten Präparates aus dem passend gewählten Rohparaffin unter thunlichster Berücksichtigung der vorliegenden genauen Angaben über die Eigenschaften des betreffenden Kohlenwasserstoffs. Diese Isolirungen werden freilich erst dann ein grösseres practisches Interesse gewinnen, wenn die gesättigten Kohlenwasserstoffe Werth als Ausgangsmaterialien zu weiteren Darstellungen haben werden, was augenblicklich noch nicht der Fall ist.

Einer Voruntersuchung, die nach Obigem hinreicht, um die Kohlenwasserstoffe einer Handelsparaffinsorte annähernd bestimmen zu können, habe ich schliesslich noch zwei Paraffine von höherer Schmelztemperatur, als das obige Schuppenparaffin, unterworfen.

Das erste dieser Paraffine verflüssigte sich unter allmählichem Erweichen von ca. 42° an bis zu 47.2° , wo die letzten Spuren geschmolzen waren. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit betrug dann bei $47.2^{\circ} = 0.7805$. Eine Probe von etwa 15 g aus einem Fractionirkolben langsam abdestillirt, ging unter einem Druck von 15 mm zwischen $220-270^{\circ}$ über. Man hat für synthetisches *Tricosan*, $C_{23}H_{48}$, den Schmelzpunkt 47.7° , das specifische Gewicht $D_{47.7} = 0.7785$ und unter 15 mm den Siedepunkt 234° ; das fragliche Handelsparaffin besteht darnach vorwiegend aus diesem Körper und den beiden nächsthöheren Homologen; ferner enthält dasselbe nach oben wie nach unten in der Reihe abnehmende kleinere Mengen der angrenzenden zwei oder drei Kohlenwasserstoffe.

Ein zweites Handelsparaffin, welches ich in ähnlicher Weise prüfte, schmolz gleichfalls unter ganz allmählichem Erweichen bis zu 57.5° ; hatte eben geschmolzen die Dichte $D_{57.5} = 0.7804$ und destillirte unter 15 mm von $245-295^{\circ}$ über. Nach meinen früheren Angaben enthält dieses Product als einen seiner Hauptbestandtheile zweifelsohne einen Kohlenwasserstoff von den Eigenschaften des normalen *Heptacosans*, $C_{27}H_{56}$ (aus *Myriston*), das bei 59.5° schmilzt, sodann das specifische Gewicht 0.7796 hat und unter 15 mm bei 270° siedet, neben dem *Heptacosan* sind in vielleicht kaum geringerer Menge die beiden benachbarten Homologen $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$ in diesem Paraffin zu suchen, während sich an diese drei Kohlenwasserstoffe in abnehmenden

Quantitäten die nach oben und unten in der Reihe angrenzenden benachbarten Glieder der Reihe anschliessen dürften.

Wie es für andere homologe Reihen schon seit längerer Zeit der Fall ist, sind somit auch die höheren Methanhomologen aus einem bequiem zugänglichen Rohmaterial ohne jede Unterbrechung der Reihe erhältlich.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

422. F. Krafft: Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate. II.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die Darstellung der Palmitinsäure aus Palmöl ist wegen Anwesenheit grosser Mengen von Olein weit umständlicher als dies die für Gewinnung der anderen höheren Fettsäuren von mir angegebenen einfachen Methoden sind. Ein besseres Ausgangsmaterial für die Reibereitung von Palmitinsäure in beliebigem Massstabe schien deshalb erwünscht und ein solches, das allen Anforderungen genügt, fanden Hr. Schmidlin und ich sehr bald im japanischen Pflanzenwachs, das schon nach Angaben von Sthamer¹⁾ und Anderen seinen Namen mit Unrecht trägt, indem es fast ausschliesslich aus dem Glycerid der Palmitinsäure besteht.

Grössere Mengen dieser Säure hat Hr. C. Mayer auf meine Veranlassung nach sehr einfachem Verfahren rein dargestellt. Man verseift 3 Theile japanisches »Wachs« mit einer Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 1 Theil Wasser, zersetzt die erhaltene Seife mit warmer Salzsäure und rectificirt die Palmitinsäure ein- oder zweimal im luftverdünnten Raume. Durch vorsichtiges Arbeiten kann dieselbe so ohne Anwendung von Krystallisationsmitteln und selbst ohne Pressen sofort völlig rein und bei 62° schmelzend erhalten werden. Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten liegt mitunter der Schmelzpunkt in Folge der Bildung von wenig öligen Beimengungen 1—2° zu tief; es genügt dann eine Krystallisation der rohen Palmitinsäure aus dem etwa dreifachen Gewichte 70—75procentigen Weingeistes und Auspressen des in der Kälte (bei ca. 10°) ausgeschiedenen Krystallbreies zur vollständigen Reinigung. Eine Probe der unter 15 mm bei 215° (corr.) constant siedenden Säure gab bei der Verbrennung 74.96 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 43, 339.