

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 bequem 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 Reinerbereitung 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.

Kohlenstoff und 12.77 pCt. Wasserstoff, während der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O_2 = 75$ pCt. Kohlenstoff und 12.50 pCt. Wasserstoff entsprechen. Das Silbersalz enthielt 29.59 pCt., 29.65 pCt., 29.61 pCt. Silber; die Formel $C_{16}H_{31}O_2 Ag$ verlangt 29.69 pCt. Silber. Die fast durchweg als amorphe Niederschläge beschriebenen Silbersalze der höheren Fettsäuren, so auch das vorstehende, lassen sich leicht sehr rein und in krystallinischem Zustande darstellen, wenn man zu der weingeistigen ammoniakalischen Lösung der Säure eine ebensolche Lösung von Silbernitrat hinzufügt; die Mischung bleibt anfangs klar und erst auf weiteren Wasserzusatz scheidet sich das Silbersalz allmählich in kleinen Blättchen als stark glänzender krystallinischer Niederschlag aus.

Eine namentlich an anorganischen Substanzen, aber auch an Kohlenstoffverbindungen, wie der Weinsäure und dem Zucker, beobachtete aber noch nicht genügend aufgeklärte Eigenschaft fester Körper ist die Erzeugung von Lichterscheinungen durch den Einfluss mechanischer Einwirkungen, welche der »Cohaesion« entgegenwirken, wie Zerbrechen oder Zerstossen. Das in einer ersten Notiz über hochmoleculare Benzolderivate¹⁾ beschriebene Pentadecylphenylketon aus Palmitylchlorid und Benzol besitzt diese Eigenthümlichkeit in hohem Grade; wenn man die in etwas grösserer Menge geschmolzene und wieder erstarrte harte Substanz zerbricht oder zerschneidet, so hat dieses intensive Lichterscheinungen an den Trennungsstellen zur Folge, die im dunkeln oder halbdunkeln Raume den Eindruck eines blaugrünen Funkensprühens machen. Die Stärke dieser Erscheinung gerade bei einer hochmolecularen Substanz hat meine Aufmerksamkeit diesem Phänomen etwas specieller zugelenkt und zunächst zur gelegentlichen Darstellung einiger weiterer solcher Ketone veranlasst.

Pentadecylparatolylketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Zur Darstellung dieses Ketons, welches Hr. C. Mayer untersucht hat, wurde in ein Gemisch von 1 Theil Palmitylchlorid mit 2 Theilen Toluol, 1 Theil Chloraluminium unter Kühlung durch Einstellen in Wasser und unter zeitweiligem Umschütteln allmählich eingetragen. Nach 24 Stunden begann die Salzsäureentwicklung nachzulassen und nunmehr wurde der durch vorgelegtes Chlorcalcium gegen Feuchtigkeit geschützte Ballon in einem Wasserbad nach und nach stärker erhitzt. Die Siedetemperatur war nach etwa anderthalbtägigem Erwärmen erreicht und wurde noch einige Zeit innegehalten. Das Reactionproduct giesst man langsam in mässig verdünnte Salzsäure, digerirt es mit dieser und unterwirft es nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen der Destillation. Sobald das überschüssige Toluol verflüchtigt ist, geht unter dann zweckmässig auf etwa 15 mm vermindertem

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2982.

Druck bei ca. 215° Palmitinsäure über, deren Menge bei gut geleiteter Reaction nicht mehr bedeutend ist. Das Thermometer steigt nun rasch, und was unter dem gleichen Minderdruck zwischen $250\text{--}270^{\circ}$ destillirt, ist nahezu reines Keton. Man braucht dasselbe nur einmal aus einer grösseren Menge Alkohol umzukrystallisiren, um es in glänzenden, alsbald zu Boden sinkenden Nadelchen völlig rein zu erhalten. Die Ausbeute beträgt $65\text{--}75$ pCt. vom Gewicht der verarbeiteten Palmitinsäure. Zur Trennung von den letzten Spuren dieser Fettsäure genügt wegen der grossen Schwerlöslichkeit des Ketons in kaltem Alkohol die einmalige Umkrystallisation aus diesem Lösungsmittel; das gleiche gilt für die bereits früher beschriebene Reindarstellung des Pentadecylphenylketons.

Das Pentadecylparatolyketon schmilzt bei 60° und siedet unter 15 mm ganz constant bei 262° (Therm. i. D.); also 11° höher als das Phenylketon. Die Analyse gab 83.72 pCt. Kohlenstoff und 11.86 pCt. Wasserstoff, während sich für die Formel $C_{23}H_{38}O = 83.64$ pCt. Kohlenstoff und 11.51 pCt. Wasserstoff berechnen.

Die Oxydation des Tolyketons gelingt ganz leicht, wenn man es mit dem doppelten Gewichte Salpetersäure von 1.12 spec. Gew. mehrere Stunden unter Rückfluss gelinde erhitzt. Das Oxydationsproduct, theilweise aus den schön sublimirten Nadeln der Paratoluylsäure gebildet, wurde nach Wasserzusatz in Aether aufgenommen, die Lösung filtrirt, der Aether verjagt und die ohne jede Beimengung von Ortho- oder Metaverbindung entstandene Paratoluylsäure durch zwei- bis dreimaliges Uebertreiben im luftverdünnten Raume von der nebenher gebildeten etwas höher siedenden Fettsäure möglichst getrennt. Man kann dann die *p*-Toluylsäure reinigen, indem man sie aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisirt; vortheilhafter ist es jedoch, das noch unreine ölige Destillat mit Baryumcarbonat und Wasser nach Zusatz einiger Tropfen Weingeist zu digeriren, die abfiltrirte Lösung von *p*-toluylsaurem Baryt einzuengen und nach nochmaliger Filtration durch Salzsäurezusatz auszufällen. Die Paratoluylsäure wird dann sofort vom Schmelzpunkt 180° und analysenrein erhalten. Das vorliegende Präparat gab bei der Verbrennung 70.32 pCt. Kohlenstoff und 6.1 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_8H_8O_2$ verlangt 70.59 pCt. Kohlenstoff und 5.91 pCt. Wasserstoff. Das Pentadecyltolylketon $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ gehört somit zur Parareihe und kann auch als »Paramethylpalmitylbenzol« bezeichnet werden.

An diesem Körper lassen sich Lichterscheinungen durch mechanische Einwirkung sehr schön beobachten. Schmilzt man Pentadecyltolylketon auf erwärmtem Wasser in einer Porzellanschale zu einer mehrere Millimeter dicken Schicht und kühlt die Schale durch Einsetzen in kaltes Wasser ab, so giebt sich in der Regel der

grössere Theil des Ketons als mikrokrystallinische, harte Kruste an die Wandungen der Schaaale. Beim Erkalten löst sich diese Kruste vom Porzellan ab und zeigt nun beim Zerschneiden oder Zerreiben blaugrüne Funken von grosser Intensität. Die kleinsten Fragmente besitzen selbst nach mehrwöchentlichem Liegen diese Eigenschaft noch; ebenso übrigens auch das trocken geschmolzene und wieder erstarrte Tolylketon. Man hat es hier in ausgeprägter Form mit einer Erscheinung zu thun, die in früherer Zeit weit mehr Beachtung gefunden hat als in den letzten Jahren, und einer genügenden Erklärung noch immer ermangelt. So äussert sich bereits Gmelin 1844 dahin, dass »die meisten farblosen oder schwachgefärbten starren Körper beim Reiben oder Schlagen leuchten« und für »Lichtentwicklung durch mechanische Gewalt« zählt er in der fünften wie auch in früheren Auflagen seines Handbuchs eine Reihe mehr oder weniger bekannter Beispiele auf, die sich leicht noch vermehren liessen.

Man kann die Erklärung dieses ganz eigenartigen Phänomens in verschiedenen Richtungen suchen. Schon 1811 wurden derartige Lichterscheinungen von Heinrich als Folge aufgehobener »Cohäsion« betrachtet und mit dem Namen »Trennungslicht« bezeichnet. Für den Chemiker, dem ja das Molekül im starren Zustande noch so wenig zugänglich ist, hat die Verfolgung dieses Gegenstandes vielleicht einiges Interesse.

Heptadecylparatolylketon, $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Ein weiteres Keton, welches ebenfalls beim Zerschneiden oder Zerschneiden die Erscheinung des »Trennungslichts« sehr deutlich zeigt, wurde von Hrn. Dr. F. Schniewind aus Stearylchlorid und Toluol unter Zusatz von Chloraluminium durch etwa dreitägiges successive stärkeres Erwärmen bis auf schliesslich 100° dargestellt. Beiläufig möge hier bemerkt werden, dass Stearinsäure, welche nicht durch eine Vacuumdestillation gereinigt worden ist, sehr häufig mehr oder weniger störende Verunreinigungen enthält: ein völlig reines Präparat dieses wichtigen Ausgangsmaterials lässt sich aber leicht durch einmalige Rectification unter stark vermindertem Druck und eine Krystallisation aus Alkohol gewinnen. Aus 90 g Stearinsäure wurden nach dem obigen Verfahren 82 g rohes und 66 g reines Heptadecylparatolylketon erhalten. Das Präparat ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in Benzol und Aether. Es krystallisirt gut, schmilzt bei 67° und siedet unter einem Druck von 15 mm bei 278° (Therm. i. D.). Die Elementaranalyse ergab 83.79 pCt. Kohlenstoff und 12.06 pCt. Wasserstoff, der Formel $C_{25}H_{42}O$ entsprechen 83.79 pCt. Kohlenstoff und 11.73 pCt. Wasserstoff. Das Keton gehört der Parareihe an und lässt sich demgemäss auch als »Paramethylstearylbenzol« bezeichnen: bei der Oxydation mit dem doppelten Gewicht Salpeter-

säure 1.12 durch mehrstündiges Erwärmen entsteht ausschliesslich Paratoluylsäure, die, genau wie im vorigen Falle gereinigt, bei 180° schmolz.

Pentadecylxylylketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

Die Einwirkung des Palmitylchlorids auf *m*-Xylol, das ebenfalls in grossem Ueberschuss angewandt wurde, ist bei Gegenwart von Chloraluminium anfangs noch lebhafter wie auf Benzol oder Toluol und deshalb muss die Mischung während des Eintragens von Chloraluminium gut gekühlt und hernach die Temperatur nur ganz allmählich gesteigert werden. Nach mehrtägigem Erwärmen gelangte man auch hier auf 100° und hielt diese Temperatur während einiger Stunden inne. Das Reactionsproduct lässt sich leicht wie in den übrigen Fällen reinigen: was unter 15 mm zwischen 250—275° übergeht, wird aus Weingeist umkrystallisirt. Dabei scheidet sich das Pentadecylxylylketon als langsam erstarrendes Oel, bei starker Abkühlung auch sofort in kleinen Krystallblättchen ab, die bei 37° schmelzen und unter 15 mm bei 268—269° sieden. Die Verbrennung führte zu 83.56 pCt. Kohlenstoff und 11.88 pCt. Wasserstoff, während die Theorie für $C_{24}H_{40}O = 83.72$ pCt. Kohlenstoff und 11.63 pCt. Wasserstoff verlangt. Das Keton, welches wie die noch weiter unten beschriebenen von Hrn. C. Mayer untersucht worden ist, lässt sich durch mehrstündiges Kochen mit Salpetersäure leicht in Fettsäure und Xylylsäure, Schmelzpunkt 126°, spalten. Letztere wurde durch wiederholte Rectification im luftverdünnten Raume möglichst von der ersteren getrennt und dann ganz so wie oben die Paratoluylsäure durch das Baryumsalz hindurch gereinigt. Die aus dieser Lösung ausgefällte Xylylsäure charakterisirte sich durch den sofort constanten Schmelzpunkt von 126°. Zur Identificirung der Säure wurde dieselbe noch analysirt und dabei 71.98 pCt. Kohlenstoff und 6.91 pCt. Wasserstoff gefunden; für die Formel $C_9H_{10}O_2$ berechnen sich = 72.00 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff. Hiernach kann das Pentadecylxylylketon auch als »Orthoparadimethylpalmitylbenzol« bezeichnet werden.

Pentadecylparaanisylketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

In eine Mischung von Anisol (42 g) und Palmitylchlorid (31 g) wurde Aluminiumchlorid (ca. 30 g) in kleinen Portionen (von etwa 2 g) unter Abkühlung und Umschütteln so langsam eingetragen, dass eine heftige Reaction nicht stattfand. Nach eintägiger Salzsäureentwicklung in der Kälte wurde während drei Tagen ganz allmählich bis auf 70° im Wasserbad erwärmt, bei welcher Temperatur das Reactionsgemisch schliesslich noch einen Tag belassen wurde. Die

nicht ganz erkaltete und noch zähflüssige Masse wurde dann langsam in Wasser gegossen und mit Salzsäure erwärmt. Nach dem Waschen und Trocknen ist es zweckmässig, das überschüssige Anisol und die noch beigemengte Palmitinsäure im luftverdünnten Raume abzudestilliren und den Rückstand aus viel Weingeist umzukrystallisiren. So resultirten im obigen Falle 26 g reines und unter einem Druck von 15 mm ganz constant bei 279—280° übergehendes Pentadecylanisylketon, welches bei 70.5° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{23}H_{38}O_2$ hat. Die Elementarbestimmung gab 79.81 pCt. Kohlenstoff und 11.26 pCt. Wasserstoff, für die Formel berechnen sich 79.77 pCt. Kohlenstoff und 10.98 pCt. Wasserstoff. Das Keton gehört ebenfalls der Parareihe an, da mehrstündiges Kochen mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure von 1.12 spec. Gewicht Anissäure ohne Beimengung von Isomeren liefert. Dieselbe konnte leicht durch die gleiche Behandlung, welche vorstehend für Paratoluylsäure und Xylylsäure angegeben wurde, gereinigt werden, hatte dann sofort den scharfen Schmelzpunkt 184° und enthielt 63.00 pCt. Kohlenstoff und 5.52 pCt. Wasserstoff, während die Formel der Anissäure $C_8H_8O_3 = 63.15$ pCt. Kohlenstoff und 5.26 pCt. Wasserstoff verlangt. Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas Wasser scheint das Pentadecylparaanisylketon in das entsprechende Phenol $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ überzugehen.

Pentadecylparaphenetylketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht aus Palmitylchlorid und Phenetol unter den soeben für das Anisolderivat mitgetheilten Vorsichtsmaassregeln. Das Product ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und in Folge dessen ebenfalls leicht in Form grosser silberglänzender Blätter rein zu erhalten. Pentadecylparaphenetylketon schmilzt bei 69°, siedet unter 15 mm bei 288—289° und gab bei der Analyse 79.71 pCt. Kohlenstoff und 11.36 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{24}H_{40}O_2 = 80.00$ pCt. Kohlenstoff und 11.11 pCt. Wasserstoff fordert. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wird auch hier ganz glatt Paraäthoxybenzoësäure, $p-C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ gebildet, welche, wie in den übrigen Fällen gereinigt, bei 195—196° schmolz. Die Zusammensetzung dieser Säure wurde durch eine Verbrennung festgestellt: gefunden wurden 64.98 pCt. Kohlenstoff und 6.36 pCt. Wasserstoff; es berechnen sich für $C_9H_{10}O_3 = 65.06$ pCt. Kohlenstoff und 6.02 pCt. Wasserstoff.

Pentadecyldimethylresorcyllketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$.

Dieses Keton wird erhalten, wenn man in das ölige Gemisch von 3 Theilen Dimethylresorcin und 2 Theilen Palmitylchlorid 2 Theile Chloraluminium einträgt und, da hier in der Kälte kaum Reaction

eintritt, drei bis vier Tage unter langsamer Steigerung der Temperatur von 40—100° erwärmt. Das mit Salzsäure behandelte Reactionproduct wird mit kaltem Alkohol ausgezogen und nach dem Abfiltriren und Auspressen einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so mit guter Ausbeute und in prächtigen Krystallblättern das bei 63.5° schmelzende, unter 15 mm bei 289—290° siedende Penta-decyldimethylresorcyllketon. Die Elementaranalyse gab 76.22 pCt. Kohlenstoff und 10.72 pCt. Wasserstoff, während der Formel $C_{24}H_{40}O_3 = 76.59$ pCt. Kohlenstoff und 10.66 pCt. Wasserstoff entsprechen.

Der Körper ist, wie überhaupt die vorstehend beschriebenen Ketone, wegen der leichten Zugänglichkeit als Ausgangsmaterial zu verschiedenen weiteren Versuchen wohl geeignet.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

423. Adolf Baeyer: Ueber die Hydrophthalsäuren.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Herr Michael kündigt in seiner Abhandlung »zur Constitution des Natriumacetessigäthers¹⁾« die Veröffentlichung von Versuchen an, die Hr. Morrison auf seine Veranlassung über die Einwirkung von Salzsäure auf Hydrophthalsäure in Angriff genommen hat. Dies veranlasst mich zu bemerken, dass ich schon vor zwei Jahren eine erneute Untersuchung der Hydrophthalsäuren begonnen und weitere Versuche in Aussicht gestellt habe²⁾. Hr. Astié hat darauf auf meine Veranlassung zunächst die Hydrophthalsäure von Graebe und Born untersucht und ist zu dem Resultat gelangt, dass diese Säure ein Gemisch verschiedener Substanzen ist. Es gelang ihm, eine einheitliche schön krystallisirende Dihydrosäure zu erhalten, welche durch Kochen mit Natriumamalgam und Wasser in ein Gemisch verschiedener Tetrahydrosäuren übergeführt wird, welches ich a. a. O. als Dihydrosäure beschrieben habe. Dabei hat sich herausgestellt, dass diese Säuren zum Theil sehr leicht in isomere Substanzen übergehen, wodurch das Studium derselben sehr erschwert wird.

Aus diesem Grunde ist die Bearbeitung der Hydrophthalsäuren noch nicht zum Abschluss gelangt, und ich möchte deshalb durch diese Zeilen Hrn. Astié und mir das Recht zur weiteren Bearbeitung

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 37, pag. 492.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1807, 1810.