

610. L. Darmstaedter und J. Lifschütz:
Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfettes.
 (Eingegangen am 14. December.)

Bei Gelegenheit der Nachprüfung der Herbig-Cochenhause-
 schen¹⁾ Arbeiten¹⁾, über die der Eine von uns berichtet hat²⁾, wurde
 die theilweise Verseifung des Wollfettes studirt und dabei die nach-
 folgenden Producte in den alkalischen Abwässern vorgefunden.

Die alkalischen Abwässer wurden bis zum dicken Brei einge-
 dampft und mit verdünntem Alkohol aufgenommen. Ein grosser Theil
 der braunen Masse geht dabei in Lösung, während ein unlöslicher
 krystallinischer Rest A zurückbleibt.

Das Filtrat wurde mit Alkohol stärker verdünnt und gegen
 Phenolphthaleïn mit Salzsäure neutralisirt, wobei sich eine Seife B in
 braunen schweren Flocken ausscheidet, die abfiltrirt und mit ver-
 dünntem Alkohol gewaschen wurde. Das Filtrat dieser Seife B rea-
 girte auf Lakmus stark alkalisch. Es wurde nun mit Salzsäure auch
 gegen diesen Indicator neutralisirt, wobei sich ein seifenartiger
 Körper C in hellgelben Flocken ausscheidet, der wie oben gewaschen
 wurde. Nach Eindampfen dieses letzten Filtrats bleibt neben den
 Mineralsalzen eine Fettmasse D zurück, die zum grössten Theil aus
 fremden (dem Wollfett nicht angehörenden) Fettsäuren besteht, welche
 von der Seife des Wollwaschprocesses herrühren und 20 bis 28 pCt.
 des Handelswollfettes ausmachen.

Reinigung der obigen Körper.

A.

Der in verdünntem, kaltem, alkalischem Alkohol unlösliche Theil
 wurde abfiltrirt, erst mit verdünntem, dann mit starkem Alkohol
 ausgewaschen, mit Wasser aufgenommen und unter Zusatz von
 Schwefelsäure so lange gekocht, bis die ganze Masse sich an der
 Oberfläche in weichen, grauen Krumen ansammelte. Die graue Masse
 wurde abgehoben, in Wasser suspendirt und mit Aether 6 bis 8 Mal
 gut ausgeschüttelt.

Der in Aether unlösliche Theil A1

wurde filtrirt und aus abs. Alkohol wiederholt umkrystallisirt und so
 ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver erhalten, das in
 Wasser, Aether, Mineralsäuren und Alkalien unlöslich ist. In conc.
 Schwefelsäure löst es sich bei gelinder Wärme mit hellgelber Farbe
 auf. Es giebt weder mit Chloroform und Schwefelsäure, noch mit
 Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die Cholesterin- resp. Iso-

¹⁾ Dingler's Polyt. Journ. Bd. 292, Heft 2—5, Bd. 297, Heft 6—7.

²⁾ Pharm. Ztg. 1895 No. 79 und 85.

cholesterinreaction. Es löst sich leicht und unverändert in warmem Eisessig resp. in dessen Anhydrid und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Nadeln wieder aus. Es löst sich ferner leicht beim Kochen mit Alkohol, Chloroform, Benzol, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln und scheidet sich beim Erkalten fast quantitativ wieder aus. Aus wässrigem Alkohol scheidet es sich mit Krystallwasser ($\frac{1}{2}$ Mol.) als Krystallpulver aus, das unter dem Mikroskop derbblättrig aussieht und an der Luft zu stärkeähnlichen Stücken zusammentrocknet, die beim Zerreiben elektrisch werden. Es schmilzt unverändert bei $105-109^{\circ}$ und erstarrt bei $105-101^{\circ}$ zu einer weissen, harten Krystallmasse, die denselben Schmelzpunkt besitzt. Im Vacuum getrocknet, ist der Körper sehr hygroskopisch; an der Luft nimmt er das Krystallwasser wieder auf. Absolut wasserfrei konnten wir ihn nur durch 2ständiges Schmelzen bei 110° erhalten.

Die folgenden Elementaranalysen der aus verschiedenen Darstellungen erhaltenen wasserfreien Substanz ergaben Zahlen, die zur Formel $C_{10}H_{20}O$ gut stimmen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O$.

Proc.: C 76.92, H 12.82.

Gef. » » 76.84, 76.74, » 12.85, 13.11.

Die Herkunft dieses mit dem Menthol gleich zusammengesetzten Körpers, sein Verhalten, sowie seine Zahlen lassen kaum einen Zweifel übrig, dass hier ein bis jetzt noch unbekannter, fester Alkohol der ungesättigten Reihe $C_nH_{2n}O$ vorliegt, wofür auch seine Fähigkeit, Brom aufzunehmen, spricht. Für eine Verdoppelung des Moleküls liegt zur Zeit keinerlei Anlass vor. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert er eine Säure, deren Untersuchung uns noch beschäftigt. Seine Acetylverbindung erhält man durch vorsichtigen Zusatz von conc. Schwefelsäure zur Lösung in Essigsäureanhydrid bei gelinder Wärme, bis die Lösung sich dunkel färbt. Auf Zusatz von verdünntem Alkohol fällt die Verbindung gallertartig aus.

Der ätherische Auszug A 2

wurde abdestillirt und der Rückstand dreimal aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden daraus kleine, sternförmig zusammengefügte Nadeln erhalten, die bei $82-87^{\circ} C$. unverändert schmelzen und bei $83-80^{\circ}$ wieder krystallinisch erstarren. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ist nicht hygroskopisch und ergab bei der Analyse dieselben Zahlen, wie die 2 Stunden bei $100^{\circ} C$. geschmolzene Substanz. Die folgenden Zahlen rühren ebenfalls von verschiedenen Darstellungen her und stimmen gut zur Formel $C_{11}H_{22}O$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{22}O$

Procente: C 77.64, H 12.94.

Gef. » » 77.38, 77.88, » 13.13, 13.12.

Mit Ausnahme der erwähnten Unterschiede verhält sich dieser Körper genau wie der vorherbeschriebene und ist demnach allem Anschein nach der nächste homologe Alkohol der Reihe $C_nH_{2n}O$, an den sich wahrscheinlich der von Marchetti¹⁾ beschriebene Lanolin-Alkohol, $C_{12}H_{24}O$, als folgendes homologes Glied anschliesst.

Die Ausbeute an den genannten zwei Alkoholen beträgt 2.5—3 pCt. vom Wollfett.

Auf die Körper B, C und D, die in Untersuchung befindlich sind, sowie auf die fernere Untersuchung der Wollfettbestandtheile kommen wir in Bälde zurück.

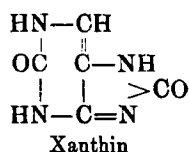
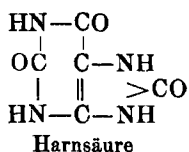
Chem. Labor. von B. Jaffé & Darmstaedter, Lanolinfabrik, Martinikenfelde b. Berlin. December 1895.

611. Emil Fischer und Lorenz Ach: Synthese des Caffeins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Alle Versuche, die Harnsäure in Xanthin zu verwandeln, sind bisher erfolglos geblieben; denn die von Strecker²⁾ gemachte Angabe, dass diese Reaction durch Natriumamalgam bewerkstelligt werden könne, wurde später als irrhümlich erkannt.³⁾ Ebenso vergeblich hat sich der Eine von uns bemüht, aus den methylirten Harnsäuren durch Sauerstoffentziehung mit Chlorphosphor Derivate des Xanthins zu gewinnen; an Stelle derselben erhielt er vielmehr die Purinkörper⁴⁾, von welchen die Dioxyderivate mit den Xanthinbasen isomer sind. Diese Misserfolge sind wohl hauptsächlich durch die Structurverschiedenheit der Harnsäure und des Xanthins bedingt; denn ein Blick auf die Formeln



¹⁾ Gazz. chim. ital. 1895, 25, 1 vol. 22. ²⁾ Ann. d. Chem. 131, 121.

³⁾ E. Fischer, diese Berichte 17, 328. Wenn trotzdem die Strecker'sche Angabe in manchen Lehrbüchern der Chemie und namentlich der Physiologie noch immer angeführt wird, so beweist das, wie schwierig es ist, einmal eingebürgerte Irrtümer aus der Literatur verschwinden zu machen. Ich habe oft den Versuch unter den verschiedensten Bedingungen mit ganz reiner Harnsäure wiederholt und niemals Xanthin finden können.

⁴⁾ E. Fischer, diese Berichte 17, 328 und 1776.