

flüssiger Luft gekühltes Röhrchen leitet. Ausser festem Schwefelkohlenstoff erhält man dabei die etwa vorhandene Kohlensäure gleichfalls in fester Form. Lässt man das Röhrchen dann Zimmertemperatur annehmen, so entweicht die Kohlensäure, und es hinterbleibt flüssiger Schwefelkohlenstoff. Dass das Gas wirklich nur Kohlensäure ist, zeigt seine Absorption durch Barytwasser. Mit Sauerstoff gemengt und längere Zeit der Einwirkung elektrischer Funken ausgesetzt, giebt es keine Volumenänderung. Schweflige Säure ist danach in dem erhaltenen Gase nicht nachzuweisen. Die zurückbleibende Flüssigkeit riecht wie reiner Schwefelkohlenstoff und siedet in einem Wasserbade von 50° völlig fort. Der durch die flüssige Luft nicht condensirte Stickstoff führt kein schwefelhaltiges Gas fort; denn er giebt, mit überschüssigem Sauerstoff über glühenden Platinasbest geleitet, mit Baryumchloridlösung nicht die geringste Trübung.

Wir möchten noch erwähnen, dass wir uns bei der Wiederholung der Thomsen'schen Versuche zum Heizen des mit Kupfer gefüllten Rohres eines elektrischen Widerstandsofens bedienten, der eine genaue Regelung der Temperatur gestattete. Wir wechselten die Letztere von 400—900°. Stets war der Erfolg der gleiche.

Es ist also wohl sicher, dass nach der Thomsen'schen Methode kein Kohlenulfid CS zu erhalten ist.

Wir sind übrigens mit anderweitigen Versuchen zur CS-Darstellung beschäftigt, bei denen wir statt von Schwefelkohlenstoff von COS u. a. ausgehen¹⁾.

731. F. Krafft: Ueber Reindarstellung hochmolekularer Säureester durch Vacuumdestillation.

(Eingegangen am 14. December 1903.)

Die nachstehenden Beobachtungen sind ein erster Versuch auf dem bisher schwer zugänglichen, den Fetten nahe stehenden Gebiet der hochmolekularen Ester des Glykols und Glycerins, aus welchem sich ergibt, dass man auch hier bei Benutzung der Destillation im Vacuum des Kathodenlichts und der hierbei unter gegebenen Bedingungen erhältlichen scharfen Siedepunkte hinsichtlich der Reinigung und Charakterisirung der Substanzen wesentlich weiter kommen kann, als mit den bisherigen Arbeitsmethoden. Die einschlägigen Versuche

¹⁾ Aus kurzen Notizen in der Chemiker-Zeitung (1903, 319 und 437) ersehen wir, dass Hr. C. v. Than schon vor längerer Zeit CS aus Bleithioformiat erhalten haben will. Doch stehen nähere Mittheilungen darüber noch aus.

wurden auf meine Veranlassung theilweise von den HHrn. F. Lydtin und Th. Neumayer ausgeführt.

Als leicht flüchtige Körper müssen für das Vacuum die Aethyl-ester der höheren Fettsäuren gelten, da beispielsweise das Aethyl-laurinat in kleinen Apparaten kaum höher siedet, als Essigester unter gewöhnlichem Druck. Man hat nämlich die folgenden Siedetemperaturen:

Aethylester	Siedepunkt unter 0 mm bei 25 mm Steighöhe	Siedepunkt unter 0 mm bei 65 mm Steighöhe	-Fettsäuren
Aethylstearat, $C_{18}H_{35}O_2 \cdot C_2H_5$	139°	154°	Stearinsäure
Aethylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5$	122°	138°	Palmitinsäure
Aethylmyristat, $C_{14}H_{27}O_2 \cdot C_2H_5$	102°	121°	Myristinsäure
Aethylaurinat, $C_{12}H_{23}O_2 \cdot C_2H_5$	79°	101°	Laurinsäure

Weiterhin wurden die Glykolester der Fettsäuren dargestellt durch 10-stündiges Erhitzen auf 180° von Aethylenchlorid mit den bei 140° getrockneten, fein gepulverten Kaliseifen. Das Reactionsproduct wurde durch Ausziehen mit Aether isolirt und nach dem Trocknen unter 15 mm Druck zur Erzielung möglichst tiefer Siedetemperaturen aus Gefässen mit sehr niedriger Steighöhe (ca. 20 mm) rectificirt. Die so erhaltene, weisse, transparente Krystallmasse bildet durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol farblose, glänzende Blättchen. Die Eigenschaften dieser Glykolester, von denen das Stearat bereits von Wurtz aus Aethylenbromid und stearinsäurem Silber mit dem Schmp. 76° erhalten wurde, ergeben sich aus einer kleinen Tabelle:

Glykolester	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt 0 mm (Steighöhe 20 mm)
Aethylendistearat . . .	$C_2H_4(C_{18}H_{35}O_2)_2$	79°	241°
Aethylendipalmitat . . .	$C_2H_4(C_{16}H_{31}O_2)_2$	72°	226°
Aethylendimyristat . . .	$C_2H_4(C_{14}H_{27}O_2)_2$	64°	208°
Aethylendilaurinat . . .	$C_2H_4(C_{12}H_{23}O_2)_2$	54°	188°

Erhitzt man die Kaliseifen dagegen mit überschüssigem Aethylenchlorid 12—15 Stunden nur auf 135°, dann entstehen die Chloräthylester, und mit überschüssigem Aethylenbromid bei eintägigem Erhitzen auf 120—130° die Bromäthylester.

β -Chloräthylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, siedet unter 0 mm bei 138° und schmilzt bei ca. 44°. β -Bromäthylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, siedet unter 0 mm bei 144° und schmilzt bei 62°.

β -Chloräthylmyristat, $C_{14}H_{27}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, destillirte unter 0 mm bei 115° und erstarrte zu Krystallen vom Schmp. 34° . β -Bromäthylmyristat, $C_{14}H_{27}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, siedete unter 0 mm bei 134° und schmolz bei 48° . β -Chloräthylaurinat, $C_{12}H_{23}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, destillirte im Vacuum bei 100° und erstarrte bei Zimmertemperatur zu einer weissen Krystallmasse vom Schmp. ca. 24° . β -Bromäthylaurinat, $C_{12}H_{23}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, siedet im Vacuum bei 124° und schmilzt bei 36° . Mit Aminen, wie Toluidin oder Heptylamin, reagiren diese halogensubstituirten Ester leicht unter Bildung von β -Amidestern etc.; dasselbe ist der Fall mit Amidosäuren.

Es schien von Interesse, auch einige Monoglyceride rein zu gewinnen, und bei den dahin abzielenden Versuchen zeigte sich bald, dass diese Körper verhältnissmässig leicht aus Monochlorhydrin mit scharf getrockneten Kaliseifen durch Erhitzen in Einschmelzröhren, nach Verdrängung der Luft mit Kohlendioxyd, erhalten werden können. Das bisher noch nicht rein dargestellte Monobenzoïn, $C_3H_7O_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, bildet sich aus 5 Theilen Kaliumbenzoat und 4 Theilen α -Monochlorhydrin nach 6-stündigem Erhitzen auf $160-190^\circ$, lässt sich durch Rectificiren im Vacuum, wo es in kleinen Gefässen bei 124° constant siedet, isoliren und erstarrt dann besonders bei andauernder, scharfer Winterkälte zu einer langstrahlig krystallinischen Masse vom Schmp. 36° . Schüttelt man 1 g Monobenzoïn mit 2 g Benzoylchlorid und 10 ccm Natronlauge, dann scheiden sich aus der zuerst emulgirten Flüssigkeit nach 10 Minuten weisse Kryställchen aus, die nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, unter Erhaltung der alkalischen Reaction abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden; Eigenschaften und Schmelzpunkt, 76° , waren beim erhaltenen Präparat diejenigen des Tribenzoïns.

Nach diesem Vorversuch sind dann ohne Mühe auch die bisher nicht in zuverlässig reinem Zustande zugänglichen Monoglyceride der höheren Fettsäuren in ganz entsprechender Weise dargestellt worden. Ueber diese Substanzen ist vorläufig das Folgende zu bemerken.

Zur Darstellung des Monolaurins, $C_3H_7O_2 \cdot CO_2 \cdot C_{11}H_{23}$, wurden 2 Th. scharf getrocknetes und fein gepulvertes Kaliumlaurinat mit einem Th. α -Monochlorhydrin innig gemischt und in einem Einschmelzrohr, nach Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd, während sechs Stunden auf 180° erhitzt. Das zur Trennung von Chlorkalium und überschüssiger Seife in Aether aufgenommene Reactionsproduct wurde zuerst unter 15 mm, dann im Vacuum bei 80° getrocknet und hierauf bei vollständig grünem Kathodenlicht rectificirt; die erste Destillation zeigt in solchen Fällen einen namentlich im Vacuum bedeutend zu hoch liegenden Siedepunkt. Die Hauptmenge, Monolaurin, destillirte in-

dessen bei Wiederholung der Rectification ganz constant bei 142° über und erstarrte zu einer transparenten Krystallmasse vom Schmp. 59° . Die hygroskopischen Eigenschaften des Glycerins besitzt der Körper noch in geringem Maasse.

0.1485 g Subst.: 0.3575 g CO_2 , 0.1475 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ber. C 65.65, H 11.06.

Gef. » 65.65, » 11.13.

Sechsstündiges Erhitzen von 2 Thln. Kaliummyristat mit 0.9 Thln. α -Monochlorhydrin in einer Kohlendioxydatmosphäre im Einschmelzrohr auf 180° lieferte Monomyristin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$, das der Reaktionsmasse mit Alkohol entzogen wurde. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kryställchen enthielten der Analyse zu Folge Di- und Tri-Myristin beigemischt, sie wurden daher zunächst aus Aether umkrystallisirt und dann im Vacuum rectificirt. Das unter 0 mm bei 162° Uebergehende liess sich aus Alkohol, der das hydroxylbaltige Monomyristin wesentlich leichter löst als Di- und Tri-Myristin, fractionirt krystallisiren und schmolz gegen 68° . Die Analyse dieses Präparats lieferte nun genau die der obigen Formel entsprechenden Zahlen.

0.145 g Subst.: 0.358 g CO_2 , 0.1525 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_4$. Ber. C 67.47, H 11.36.

Gef. » 67.33, » 11.78.

Zum Monopalmitin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$, kommt man ebenfalls durch Erhitzen von 2 Thln. Kaliumpalmitat mit 0.8 Thln. α -Monochlorhydrin, unter den obigen Bedingungen. Da die Anordnung wechselnder Lösungsmittel zur Beseitigung von Beimengungen sich bereits im vorigen Falle bewährt hatte, wurde sie auch hier erprobt. Zunächst wurde die Substanz mit Aether extrahirt und aus Aethylalkohol umkrystallisirt. Die weitere Reinigung geschah durch fractionirtes Umkrystallisiren aus Isobutylalkohol, unter Absonderung der schwer löslichen Antheile und nochmalige Lösung in Aethylalkohol. Die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Körpers näherte sich bei dieser Behandlung, wie die Analysen zeigten, den für Monopalmitin berechneten Zahlen schrittweise, und es gelang dann schliesslich ohne Mühe, die letzten Spuren Di- und Tri-Palmitin durch eine Krystallisation aus heissem Benzol zu beseitigen und ein analysenreines Monopalmitin zu gewinnen, für welches der Schmelzpunkt einstweilen bei 72° beobachtet wurde, also jedenfalls höher liegt, wie nach der älteren Angabe von 58° .

0.18075 g Subst.: 0.456 g CO_2 , 0.1945 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_4$. Ber. C 69.00, H 11.62.

Gef. » 68.80, » 12.06.

Auch das Monostearin, $C_3H_7O_2 \cdot CO_2 \cdot C_{17}H_{35}$, wird sich, wie die bisherigen Versuche zeigen, auf dem beschriebenen Wege durch Erhitzen von 2 Thln. fein gepulvertem, trockenem Kaliumstearat mit 0.8 Thln. α -Monochlorhydrin erhalten lassen. Auch hier geschah die Reinigung durch systematische Krystallisationen aus Isobutylalkohol und aus heissem Benzol, worauf das Präparat bei 78° , vielleicht noch ein Geringes zu tief, schmolz und bei der Analyse scharf die Werthe für Monostearin lieferte.

0.181 g Sbst.: 0.466 g CO_2 , 0.195 g H_2O .

$C_{21}H_{42}O_4$. Ber. C 70.31, H 11.84.

Gef. » 70.20, » 12.07.

Ein Versuch zur Darstellung von Monoolein, $C_3H_7O_2 \cdot CO_2 \cdot C_{17}H_{33}$, auf analogem Wege lieferte gleichfalls ein für weitere Untersuchung brauchbares Resultat. Das Product aus 2 Th. Kaliumoleat und 0.8 Th. α -Monochlorhydrin wurde in Aetheralkohol aufgenommen und nach dem Verjagen des Aethers die Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz unter starker Abkühlung fractionirt ausgefällt. Die ersten Abscheidungen wurden abgesondert und das leichter Lösliche in der Kälte auf Thonplatten im Vacuumexsiccator getrocknet. Der so erhaltene weisse krystallinische Körper schmolz bei 35° (ältere Angabe für Monoolein: »gegen 15° erstarrende Flüssigkeit«) und hatte der Analyse zufolge sehr annähernd die Zusammensetzung des wahren Monooleins, das sich von der gewonnenen Substanz wohl nicht wesentlich unterscheiden wird.

0.2605 g Sbst.: 0.6735 g CO_2 , 0.2565 g H_2O .

$C_{21}H_{40}O_4$. Ber. C 70.71, H 11.33.

Gef. » 70.51, » 11.02.

Die Monoglyceride der Fettsäuren gehen beim Schütteln und kurzen Erwärmen mit Benzoylchlorid und Natronlauge in neutrale Triglyceride über. Derart konnte leicht erhalten werden: Dibenzoylmonopalmitin, von der Formel $C_3H_5(CO_2 \cdot C_{16}H_{31})(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$, Schmp. 69° , aus Alkohol krystallisirend. Das analysirte Präparat lieferte beim Verseifen ein Gemenge von Kaliumpalmitat und Kaliumbenzoat, aus dessen wässriger Lösung, zum Nachweis der Palmitinsäure durch eine sehr starke Verdünnung leicht saures Kaliumpalmitat ausgefällt und vom gelöst bleibenden Kaliumbenzoat getrennt werden konnte. Dibenzoylmonomyristin, $C_3H_5(CO_2 \cdot C_{13}H_{27})(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$, Schmp. 65° , krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen.

Dass auch diese letzteren Präparate im Vacuum unzersetzt flüchtig sind, kann nach einigen Versuchen angenommen werden, die schliesslich noch mit rohen Fetten angestellt wurden, um aus diesen die Triglyceride heraus zu fractioniren. Wenn man das aus Lorbeeröl mittels

Alkohol isolirbare feste Fett im Vacuum destillirt, so geht bei 260—275° ein Product über, das roh bei 43° schmilzt und, aus Alkohol umkrystallisirt den Schmp. 45° hat, somit Trilaurin ist.

0.1225 g Sbst.: 0.329 g CO₂, 0.130 g H₂O.

C₃₉H₇₄O₆. Ber. C 73.31, H 11.70.

Gef. » 73.24, » 11.87.

Ebenso gelang es, das durch Behandeln von Muskatbutter mit heissem Alkohol abgeschiedene Rohfett im Vacuum des Kathodenlichts zu rectificiren, wobei der zwischen 290—300° übergelende Körper in bei 53° schmelzenden Warzen erstarrte und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 55° annahm. Die Analyse bestätigte, dass Trimyristin vorlag.

0.1550 g Sbst.: 0.424 g CO₂, 0.169 g H₂O.

C₄₅H₈₆O₆. Ber. C 74.75, H 12.02.

Gef. » 74.60, » 12.22.

Damit scheint vorläufig eine Grenze des auf diesem Wege Zugänglichen erreicht zu sein, denn es war bei einem weiteren Versuch nicht mehr möglich, Tripalmitin aus japanischem Pflanzentalg glatt zu reinigen. Uebrigens giebt auch schon Chevreul an, dass die in sehr kleinen Quantitäten von ihm in der Barometerleere destillirten Glyceride, namentlich das Stearin, eine kleine Veränderung erleiden. Nach meinen Beobachtungen scheint, in Folge der auch für das absolute Vacuum sehr hohen Siedetemperaturen, die Flüchtigkeitgrenze nur wenig oberhalb des Trimyristins zu liegen. Da das Tripalmitin im Vacuum bei etwa 310—320° übergeht, dürfte seine Siedetemperatur wohl noch zur gelegentlichen Charakterisirung, aber nicht mehr zur Reinigung geeignet sein; dasselbe gilt auch für Stearin.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

732. F. Krafft und L. Merz: Ueber das Sieden von Schwefel, Selen und Tellur im Vacuum des Kathodenlichts.

(Eingegangen am 14. December 1903.)

In einer vorläufigen Mittheilung über Verflüchtigung von Metallen im Vacuum des Kathodenlichts wurde angegeben¹⁾, dass Selen als eine in leeren Räumen leicht flüchtige Substanz zu bezeichnen ist, da es, im elektrischen Ofen in Quarzglasgefässen erhitzt, schon bei einer äusseren Temperatur von 380° rasch überdestillirt. Ebenso verdampfte und siedete das Tellur im Vacuum auffallend tief, [denn es

¹⁾ F. Krafft, diese Berichte 36, 1702 [1903].