

die ihre Eigenschaften genauer zu konstatieren gestattet, isoliert worden. Das untersuchte Hartparaffin enthält jedoch, wie angegeben, eine Reihe von noch höheren Homologen, die indessen bei der Rektifikation bereits eine spurenweise Zersetzung zu erleiden scheinen. Aus einem Teil des Rückstandes wurden noch unter ca. 0 mm, bei einem jedoch nicht mehr ganz einwandfreien Prüfungslicht, drei Fraktionen von je ca. 3 g herausfraktioniert, deren jede noch 2—3 Homologe enthalten dürfte.

Sdp. ca. 0 mm	Schmelztemperatur	Spez. Gew. eben flüssig	Zusammensetzung
250—260°	78—80.5°	0.7827	C 85.40, H 14.59
260—275°	81—83°	0.7836	C 85.42, H 14.65
275—290°	83—86°	0.7837	C 85.47, H 14.52

Endlich war noch ein im Vakuum gegen 300° und darüber siedender Rückstand von ca. 10 g Hartparaffin vorhanden, der nach einer Krystallisation aus der zwanzigfachen Menge Isobutylalkohol bei 85—93° schmolz, wonach die Zahl der Kohlenstoffatome in den höchsten Homologen des untersuchten Paraffins nicht weniger als 48—50 beträgt.

In dem beiseite gestellten flüchtigsten Vorlauf des Paraffins waren kleine Mengen von $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{18}H_{38}$ vorhanden, mit Spuren von Olefinen. Das Paraffin enthielt also nicht weniger als etwa 35 Homologe C_nH_{2n+2} .

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

689. Richard Schaal: Über hochschmelzende Säuren des Japanwaxes, insbesondere über Nonadecamethylen-dicarbonensäure.

[Mitgeteilt von F. Krafft.]

(Eingegangen am 23. November 1907.)

Bei der Untersuchung hochmolekularer Substanzen der aliphatischen Reihe ist die Überführung in Normalparaffine eines der zuverlässigsten Hilfsmittel. Das Studium der sehr hoch siedenden Säuren des hauptsächlich aus Palmitin bestehenden Japanwaxes hat derart gezeigt, daß dieselben aus einer Gruppe von Dicarbonensäuren, $C_nH_{2n-2}O_4$, bestehen, welche mit den durch Oxydation der gewöhnlichen Fettsäuren mittels Salpetersäure resultierenden Abbaugruppen, in denen Sebacinsäure, Azelainsäure, Korksäure und andere Glieder der Oxal-

säurereihe auftreten, homolog sind. Hauptsächlich fand sich die Nonadecamethylen-dicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{19} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, vom Schmp. 117.5° , daneben aber auch die beiden niedrigeren Homologen $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{17} \cdot \text{CO}_2\text{H}$: so daß eine schließlich zur Palmitinsäure, dem Hauptbestandteil des Japanwachses, führende Abbaureihe vorzuliegen scheint. Ob dieselbe in allen Wachsproben in derselben Weise zusammengesetzt ist, bleibt dahingestellt.

Schon früher untersuchte L. A. Eberhardt (Diss. Straßburg 1888) die bei 117.5° schmelzende Japanwachssäure und hielt die Formel $\text{C}_{70}\text{H}_{38}\text{O}_4$ für wahrscheinlich; dagegen gelangen Geitel und van der Want (Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 151) zur Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_4$. Die analytischen Belege in diesen beiden Arbeiten entscheiden jedoch nichts; rechnet man beispielsweise die Versuchsdaten Eberhardts unter Benutzung der korrigierten Atomgewichte aus, dann gibt sein Magnesiumsalz Zahlen, welche sehr gut mit der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Mg}$ übereinstimmen.

(Eberhardt.) 0.4962 g Sbst.: 0.1426 g $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. — 0.3278 g Sbst.: 0.7980 g CO_2 , 0.3034 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Mg}$. Ber. C 66.54, H 10.14, Mg 6.43.

(Eberhardt.) Gef. » 66.39, » 10.37, » 6.29.

Auf dieselbe Formel stimmt auch die Analyse des Bariumsalzes der letztgenannten Autoren.

Demgegenüber läßt sich die Aufgabe, das Vorhandensein mehrerer Homologen im sehr hoch siedenden Anteil des Japanwachses zu erkennen, mit Hilfe der Vakuumdestillation lösen; die Molekulargewichtsbestimmung dieser Substanzen gelingt namentlich durch Überführung derselben in Normalparaffine, die ja genau bekannt und leicht zu identifizieren sind.

Wenn man aus dem verseiften Japanwachs die Säuren in Freiheit setzt, unter 15 mm bis 250° abdestilliert und den Destillationsrückstand sodann im Vakuum des Kathodenlichts weiter rektifiziert, dann lassen sich die hochschmelzenden Dicarbonsäuren dieses Rückstandes bis zu einem gewissen Grade isolieren, und, obwohl sie sich nur in geringen Mengen in dem Pflanzenfett vorfinden, in analysierbaren Zustand bringen. Es empfiehlt sich jedoch, vor dieser Vakuumdestillation den erwähnten Rückstand durch Umkrystallisieren aus 75-prozentigem Weingeist von harzigen Beimengungen zu trennen, deren Anwesenheit bei der Destillation störende Zersetzungerscheinungen zur Folge haben kann. Nachdem im Vakuum zunächst noch von ca. $135\text{--}180^\circ$ Palmitinsäure übergegangen ist, erhält man unter 0 mm zwischen $180\text{--}210^\circ$ eine bei $98\text{--}100^\circ$ schmelzende Fraktion, und von $210\text{--}245^\circ$ eine roh bei $107\text{--}112^\circ$ schmelzende Fraktion. Aus der Fraktion vom

Schmp. 98—100° ließ sich durch nochmaliges Rektifizieren ein unter 0 mm bei 201—215° siedendes Produkt gewinnen, dessen Schmelzpunkt auf 106—113° gestiegen war; 1 kg Pflanzenfett lieferte davon etwa 6—7 g. Bei wiederholter Ausführung des Versuchs hatten die roh bei ca. 107—112° schmelzenden Fraktionen stets eine sehr harte Konsistenz; fortgesetzte Rektifikation, bei welcher unter 0 mm das zwischen 215—225° Übergehende aufgefangen wurde, steigerte den Schmelzpunkt von ca. 107—112° auf ca. 113—114°, und zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Chloroform stellte denselben schließlich auf 117—117.5° ein; von diesem Präparat liefert 1 kg Pflanzenfett nach der Reinigung etwa 10 g.

Diese Beobachtungen ergaben unzweideutig, daß in dem untersuchten Japanwachs mehrere hochmolekulare Säuren von benachbarten Schmelz- und Siedepunkten enthalten waren, augenscheinlich höhere Homologe der Oxalsäurereihe.

Die weitere Prüfung bestätigt dieses und weist insbesondere dem annähernd reinen Produkt vom Schmp. 117—117.5° einwurfsfrei die Formel $C_{21}H_{40}O_4$ zu. Die Elementaranalyse dieser Substanz gab Zahlen, welche genau zur angeführten Formel stimmen.

0.1891 g Sbst.: 0.4906 g CO_2 , 0.1962 g H_2O . — 0.1251 g Sbst.: 0.3240 g CO_2 , 0.1287 g H_2O . — 0.2981 g Sbst.: 0.7717 g CO_2 , 0.3078 g H_2O .

$C_{21}H_{40}O_4$. Ber. C 70.78, H 11.34.

Gef. » 70.76, 70.63, 70.60, » 11.63, 11.52, 11.57.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in viel kaltem Alkohol gelöst, alkoholisches Silbernitrat zugefügt und Ammoniakgas bis zur Wiederauflösung des zunächst ausfallenden Silbersalzes eingeleitet; letzteres krystallisiert dann beim Eindunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure, unter Lichtausschluß und unter genügender Druckverminderung, rein aus.

0.0258 g Sbst.: 0.0098 g Ag. — 0.1090 g Sbst.; 0.0409 g Ag.

$C_{21}H_{38}O_4Ag_2$. Ber. Ag 37.85. Gef. Ag 37.98, 37.52.

Das Silbersalz wurde durch Erwärmen mit Äthyljodid und Alkohol auf 100° in den Äthylester, Schmp. 53°, übergeführt.

0.0983 g Sbst.: 0.2612 g CO_2 , 0.1061 g H_2O .

$C_{21}H_{38}O_4(C_2H_5)_2$. Ber. C 72.73, H 11.75.

Gef. » 72.46, » 12.09.

Das Diamid der Säure wurde durch Einfließenlassen des rohen Säurechlorids in eine mittels Kältemischung abgekühlte, konzentrierte, wäßrige Ammoniaklösung gewonnen und schmolz, wiederholt aus Isobutylalkohol umkrystallisiert, bei 174—175°.

0.1992 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{21}H_{38}O_2(NH_2)_2$. Ber. N 7.26. Gef. N 7.5.

Vergleicht man vorstehende analytische Daten mit den Berechnungen für die Formeln $C_{20}H_{38}O_4$, $C_{21}H_{40}O_4$, $C_{22}H_{42}O_4$, dann ergibt sich, daß die mittlere Formel jedenfalls für das vorliegende Präparat den Vorzug verdient. So hat man für die freien Säuren:

Ber. für	$C_{20}H_{38}O_4$:	$C_{21}H_{40}O_4$:	$C_{22}H_{42}O_4$:	Gef. (Mittel):
C	70.10	70.78	71.27	70.66
H	11.21	11.34	11.45	11.57.

Ein einwurfsfreier Nachweis dafür, daß die vorliegende Dicarbonsäure wirklich die Zusammensetzung $CO_2H.(CH_2)_{19}.CO_2H$ hat, ließ sich durch glatte Überführung derselben in das durch seine Synthese wohlbekannte Normalnonadecan, $C_{19}H_{40}$, erbringen. Zu dem Zwecke ist die in solcher Höhe noch nicht erprobte Methode der Umwandlung gesättigter Carbonsäuren in Kohlenwasserstoffe, durch Destillation mit Barythydrat unter vermindertem Druck, in anderen Fällen eingehender studiert worden. Selbst die ungesättigte Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, gibt, wenn man sie in kleinen Mengen unter 15 mm mit dem anderthalbfachen Gewichte Barythydrat trocken destilliert, glatt Heneikosylen, $C_{21}H_{42}$, das unter 12 mm Druck bei $201-202^\circ$ siedet und roh gegen $+3^\circ$ schmilzt, ein Bibromid, $C_{21}H_{42}Br_2$, liefert und sich mittels Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Einschmelzrohr zu Normalheneicosan, $C_{21}H_{44}$, vom Schmp. 40.5° , reduzieren läßt.

Die Kohlendioxydabspaltung aus der Dicarbonsäure $C_{19}H_{38}(CO_2H)_2$, vermittelt Barythydrat unter 15 mm Druck erfolgt bei einer Temperatur, die noch unzersetztes Abdestillieren des entstandenen Nonadecans gestattet, besonders wenn man das Erhitzen nicht bis zum Ausglühen der Reaktionsmasse steigert und auf einen kleinen Bruchteil der Ausbeute verzichtet.

Um den Verlust auf ein Minimum zu beschränken, vertrieb man 1.2 g Dicarbonsäure vom Schmp. 117.5° mit 6 g reinem, feingepulvertem Barythydrat innig und destillierte das Gemenge aus sehr kleinen Retörtchen, deren Hals eine kugelförmige Erweiterung zum Auffangen des Produkts besaß, in 10 Teilen. Das entstandene Paraffin begann unter 13 mm Druck bei 182° zu verdampfen und destillierte zwischen $189-191^\circ$ über. Aus Alkohol unter Abkühlung umkrystallisiert, schmolz es bei $31.5-32.5^\circ$; synthetisches Normalnonadecan siedet unter 15 mm Druck bei 193° und schmilzt bei 32° . Die Dicarbonsäure des Japanwachses vom Schmp. $117-117.5^\circ$ bestand im vorliegenden Falle sonach fast ausschließlich aus Nonadecamethylendicarbonsäure, $CO_2H.(CH_2)_{19}.CO_2H$.

Ebenso ließ sich nun aus der im Vakuum zuerst erhaltenen Fraktion, Schmp. $106-113^\circ$, der hochschmelzenden Säuren des Japanwachses — nach ihren Eigenschaften und der Analyse des Silber-

salzes ein Gemisch der vorgenannten Dicarbonsäure mit niederen Homologen — durch trockne Destillation mit Baryhydrat das Normaloctadecan, $C_{18}H_{38}$, unter 12 mm Druck bei ca. 180° destillierend und nach dem Auspressen bei $27-28^{\circ}$ schmelzend, sowie Normalheptadecan, $C_{17}H_{36}$, unter 13 mm Druck gegen 170° siedend und bei $20.5-22.5^{\circ}$ schmelzend, in einer zur Charakterisierung ausreichenden Reinheit fast mühelos isolieren; daneben resultierte aus dieser Fraktion auch noch etwas Nonadecan, $C_{19}H_{40}$. Hieraus folgt bei dem glatten Verlauf dieser Kohlendioxidabspaltungen, daß neben der Säure $C_{21}H_{40}O_4$ auch noch, in nach unten zurücktretenden Mengen, die Säuren $CO_2H.(CH_2)_{18}.CO_2H$ und $CO_2H.(CH_2)_{17}.CO_2H$ im Japanwachs auftreten.

Wie schon bemerkt, scheint hier eine natürliche Abbaureihe vorzuliegen; ob dieselbe zu dem Haupt- und Endbestandteil des Japanwachses, der Palmitinsäure, $CH_3.(CH_2)_{14}.CO_2H$, in genetischen Beziehungen steht, wird man jedenfalls erst nach etwaiger Isolierung der noch fehlenden Zwischenglieder, welche diesmal wohl übersehen worden sein könnten, fragen dürfen.

Die Tatsache aber, daß es sich in dem untersuchten Pflanzenfett um Gemische homologer Dicarbonsäuren, der höchsten, die man kennt, handelt, macht es überflüssig, auf die auch unter einander nicht stimmenden Resultate der eingangs genannten Autoren hier nochmals näher einzugehen.

Dagegen zeigen diese Versuche, daß die fraktionierte Destillation im Vakuum zur genaueren Untersuchung von Pflanzenfetten ein Hilfsmittel ist, welches gestattet, bisher unzugänglichen Aufgaben näher zu treten.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

690. Theodor Posner: Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. — V. Über die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Säuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 26. November 1907.)

Nachdem ich in früheren Arbeiten gefunden hatte, daß in ungesättigten Ketonen, gleichgültig, ob ihre Ketogruppe sich mit Mercaptanen kondensiert oder nicht, stets die Doppelbindungen mit großer Leichtigkeit 1 Molekül Mercaptan anlagern, gewann eine neue Frage Interesse für mich. Ich hatte früher einen gesetzmäßigen Einfluß benachbarter Doppelbindungen auf die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe