

Das Lacton schmilzt bei 114° und ist in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Da sein Schmelzpunkt nur 4° unter demjenigen des  $\alpha$ -Dibenzyl-campholids liegt, liegt der Verdacht nahe, daß die beiden Lactone identisch sind oder wenigstens Gemenge vorstellen. Das wird widerlegt dadurch:

1. daß man sie zu zwei verschiedenen Oxysäuren von weit auseinander liegenden Schmelzpunkten aufspalten kann,
2. daß sie mit einander vermengt den Schmelzpunkt um 60—70° erniedrigen.

Die zu dem *b*-Lacton gehörige

#### freie Oxysäure

gewinnt man aus dem Lacton durch 8-stündiges Kochen mit absolut-alkoholischer Kalilauge von 12—15 %<sub>v</sub>. Die so erhaltene *b*-Dibenzyl-oxycampholsäure besitzt nur ein geringes Krystallisationsvermögen. Als bestes Mittel erwies sich das Verfahren, die nicht vollkommen gesättigte methylalkoholische Lösung einige Tage stehen zu lassen. Dann krystallisierte die Säure in schönen, sternförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 145° aus.

0.1196 g Sbst.: 0.3430 g CO<sub>2</sub>, 0.0877 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.64, H 8.25.

Gef. » 78.32, » 8.20.

Durch Behandlung mit Acetylchlorid geht auch diese Säure wieder in das Lacton über, während das Lacton, wie aus dem Obigen zu ersehen ist, nicht ganz leicht in die Säure zurückverwandelt werden kann.

### 268. Philip Blackman: Über eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten.

[III. Teil<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 25. März 1908.)

Beim Erhitzen von Rohr *A* des auf S. 882 abgebildeten Apparats bemerkt man, daß einige kleine Luftblasen, die bis dahin vom Quecksilber zurückgehalten wurden, emporsteigen und sich mit der Luft und dem Dampf im Rohr vermischen. Ihr Volumen ist allerdings nur sehr klein, doch erscheint es ratsam, dieser Fehlerquelle dadurch Rechnung zu tragen, daß man nach Beendigung des Versuchs  $v_1$  nochmals bestimmt. Zu diesem Zwecke läßt man das Rohr *A* bis auf Zimmertemperatur ( $t_1^0$ ) abkühlen, hebt dann das Rohr *B* soweit empor, bis

<sup>1)</sup> Vergl. Teil I und II, diese Berichte **41**, 768, 881 [1908].

das Quecksilber in diesem genau so hoch wie in *A* steht, und liest  $v_1$  nochmals ab. In der Regel findet man hierbei eine Vergrößerung von  $v_1$  um 0.1—0.4 ccm.

Wie schon in der vorausgegangenen Mitteilung hervorgehoben wurde, ermöglicht meine Methode, auch das Verdampfen von Substanzen unter vermindertem Druck ( $p_2 - m_2$ ); bei Anwendung kleiner Quantitäten Substanz ist man deshalb in der Lage, letztere auch weit unterhalb ihres normalen Siedepunktes (bei 760 mm Druck) im partiellen Vakuum zu vergasen. Als Beispiel für Bestimmungen dieser Art mögen die folgenden, bei 100° ausgeführten Versuche dienen:

Substanz	w	$t_1^{\circ}$	$p_1 + m_1$	$p_2 - m_2$	$v_1$	$v_2$	Dampfdichte	
							gef.	ber.
CHBr <sub>3</sub> . . .	0.0784	16	760	160	0.2	50.0	127.99	126.44
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N . . .	0.0349	14	754	250	0.3	45.0	38.56	39.50
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> .OH . . .	0.0205	15	756	250	0.5	24.0	43.15	44.00

Legt man besonderen Wert auf völlig genaue Messung der verschiedenen Gasvolumina, so müssen Korrekturen angebracht werden:

- a) für das Volumen des Wäagegläschens und der darin enthaltenen Substanzmenge beim Messen von  $v_1$ ,
- b) für das Volumen des Wäagegläschens beim Bestimmen von  $v_2$ ,
- c) für den Dampfdruck des Quecksilbers oberhalb 100°,
- d) für die Krümmung des Quecksilber-Meniscus beim Ablesen von  $v_1$  und  $v_2$ ,
- e) für die Ausdehnung des Glases, und
- f) für die Ausdehnung des Quecksilbers.

Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln läßt sich das Verfahren auch zur genauen Gewichtsbestimmung der Komponenten eines Gemisches zweier Substanzen oder zur Feststellung von Verunreinigungen in einer gegebenen Substanz verwerten.

Sind z. B.  $w_1$  und  $w_2$  die gesuchten Gewichtsmengen von zwei Körpern, deren Dampfdichten  $d_1$  und  $d_2$  als bekannt vorausgesetzt werden, so ist

$$v_2 \text{ (reduziert auf } 0^{\circ} \text{ und 760 mm Druck)} = \frac{273 \cdot v_2 (p_2 \pm m_2)}{760(273 + t_2)},$$

$$v_1 \text{ (reduziert auf } 0^{\circ} \text{ und 760 mm Druck)} = \frac{273 \cdot v_1 (p_1 + m_1)}{760(273 + t_1)},$$

und die Differenz zwischen diesen beiden

$$\begin{aligned} v_2 - v_1 &= \frac{273}{760} \cdot \left[ \frac{v_2 (p_2 \pm m_2)}{(273 + t_2)} - \frac{v_1 (p_1 + m_1)}{(273 + t_1)} \right] \\ &= \text{Volumen des Dampfes bei } 0^{\circ} \text{ und 760 mm Druck} \\ &= 11160 \left[ \frac{w_1}{d_1} + \frac{w_2}{d_2} \right]. \end{aligned}$$

Diese Gleichung läßt sich wie folgt vereinfachen:

$$d_2 \cdot w_1 + d_1 \cdot w_2 = \frac{d_1 \cdot d_2 [v_2 (p_2 \pm m_2) (273 + t_1) - v_1 (p_1 + m_1) (273 + t_2)]}{31068 (273 + t_1) (273 + t_2)}$$

Wird das Gesamtgewicht  $w = w_1 + w_2$  zuvor durch Wägung ermittelt, so sind nunmehr für die Berechnung von  $w_1$  und  $w_2$  alle erforderlichen Faktoren gegeben.

Für die beiden nachstehenden Versuche wurden die weiter oben unter a) und b) aufgeführten Korrekturen berücksichtigt; die Temperatur  $t_2$  war = 100°.

Substanz 1 + Substanz 2	w	t <sub>1</sub> <sup>0</sup>	$\frac{p_1 + m_1}{p_2 \pm m_2}$	v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	$\frac{w_1}{w_2}$	$\frac{w_1}{w_2}$ gef.	Fehler in ‰
CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>3</sub> . C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .O.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	0.0656	15	774	3.25	33.5	0.0238 0.0418	0.0246 0.0410	+ 1.2 - 1.2
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . . . CCl <sub>4</sub> . . . . .	0.1286	13.5	764	3.3	35.9	0.0327 0.0959	0.0326 0.0960	- 0.1 + 0.1

Die Unbequemlichkeit, daß sich bei obiger Berechnungsart der Prozentgehalt des Gemisches an seinen beiden Komponenten nur durch weitere Berechnung der Mengen  $\frac{100 w_1}{w}$  und  $100 - \frac{100 w_1}{w}$  ergibt, läßt sich mit Hilfe der folgenden Überlegung vermeiden, die zur Aufstellung einer einzigen, direkt den gesuchten Prozentgehalt liefernden Gleichung führt.

Ist  $w_1$  der gesuchte Prozentgehalt an einer der beiden Verbindungen, deren Dampfdichte  $d_1$  als bekannt vorausgesetzt wird, so ist  $100 - w_1$  der Prozentgehalt an der andern Komponente, deren Dampfdichte  $d_2$  ebenfalls bekannt sei; das Gesamtgewicht des Gemisches ist dann  $w_1 + 100 - w_1$ , d. h. = 100.

Ferner ist bei 0° und 760 mm Luftdruck:

- (1) das Volumen der ersten Komponente =  $\frac{11160 \cdot w_1}{d_1}$ ;
- (2) » » » zweiten » =  $\frac{11160 (100 - w_1)}{d_2}$ ;
- (3) » » des Gemisches =  $\frac{11160 \cdot 100}{\text{Dampfdichte des Gemisches}}$   
 $= \frac{11160 \cdot 100 [(p_2 \pm m_2) v_2 (273 + t_1) - (p_1 + m_1) v_1 (273 + t_2)]}{31068 \cdot w (273 + t_1) (273 + t_2)}$

Da nun aber (1) + (2) = (3) ist, so läßt sich der obige Ausdruck in folgender Weise vereinfachen:

$$d_2 \cdot w_1 + d_1 (100 - w_1) = \frac{100 \cdot d_1 \cdot d_2 [(p_2 \pm m_2) v_2 (273 + t_1) - (p_1 + m_1) v_1 (273 + t_2)]}{31068 \cdot w (273 + t_1) (273 + t_2)}$$

hieraus können dann  $w_1$  und  $100 - w_1$  gefunden werden.

Da man auch keinen praktischen Schwierigkeiten begegnen wird,  $m_1 = 0$  und  $m_2 = 0$ , sowie allgemein  $p_1 = p_2$  zu machen, so können diese Rechnungen noch ganz erheblich weiter vereinfacht werden.

Bei den zu der folgenden Tabelle vereinigten Versuchsergebnissen war  $t_2 = 100^\circ$ ; die auf die prozentuale Menge berechneten Resultate sind genau identisch mit den nach den Gleichungen des vorangehenden Abschnittes gefundenen, jedoch nunmehr auf Prozente umgerechneten Zahlen.

Gemisch von	$p_1 = p_2$	$m_1$	$m_2$	$v_1$	$v_2$	$t_1$	w	%
$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ . . . . .	762	8	38	0.1	44.2	17	0.0628	26.14
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ . . . . .								73.86
$\text{C}_6\text{H}_6$ . . . . .	765	20	0	0.4	48.0	16	0.1250	41.22
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . . . . .								58.78
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . . . . .	760	0	-120	0.2	48.6	16	0.0882	52.01
$\text{C}_6\text{H}_6$ . . . . .								47.99
$\text{CS}_2$ . . . . .	766	0	0	0.7	46.0	17.5	0.1264	82.33
$\text{CCl}_4$ . . . . .								17.67
$\text{CH}_3 \cdot \text{COH}$ . . . . .	767	0	0	0.3	49.5	18	0.0650	80.28
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . . . . .								19.72

London N.E., Hackney Technical Institute.

### 269. H. Matthes und O. Rohdich:

#### Über die unverseifbaren Bestandteile der Kakaobutter.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 6. Mai 1908.)

In diesen Berichten<sup>1)</sup> beschrieben wir zwei verschiedene, aus Kakaobutter gewonnene Phytosterine, welche durch fraktionierte Krystallisation von einander und von dem Kohlenwasserstoff der Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$  getrennt waren. Diese Trennung ist recht schwierig und liefert keine völlig reinen Produkte. Es ist aber von Wichtigkeit, daß man diese in chemischer und krystallographischer Hinsicht so ähnlichen Körper doch durch Krystallisation ziemlich von einander trennen kann. Leichter kommt man zu den Verbindungen, wenn man nach den Angaben von Windaus<sup>2)</sup> das Rohphytosterinacetat mit Brom in Eisessig behandelt, die gebromten Derivate reduziert und verseift.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 19 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 4383 [1906]; **40**, 3681 [1907].