

### 346. Håkan Sandqvist†, John Gorton und Edvard Bengtsson: Notiz über Lignocerinsäure und -alkohol aus der Sulfat-Seife.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Kgl. Pharmazeut. Instituts zu Stockholm.]

(Eingegangen am 27. Juli 1931.)

Wenn man die alkalische Lösung der Sulfat-Seife (d. h. der Na-Salze des Tallöls) oder auch die getrocknete Seife mit Äther, Petroläther oder ähnlichen Mitteln extrahiert, erhält man den im voranstehenden Aufsatz erwähnten krystallisierenden Anteil. Dieser enthält außer Phytosterinen noch einen gesättigten, primären aliphatischen Alkohol  $C_{24}H_{49}.OH$  in einer Menge von etwa 10%. Beim fraktionierten Umkrystallisieren aus Alkohol begleitet er die leichter löslichen Phytosterin-Fractionen und stört die Krystall-Ausbildung. Man erhält jedoch eine Mischung mit recht scharfem Schmp. 69–70° und  $[\alpha]_D = -9$  bis  $-10^\circ$ , deren weitere Aufteilung dann am besten durch Abfiltrieren der noch nicht ganz erkalteten Lösung von den Krystallen gelingt. Je nach den Mengenverhältnissen zwischen dem Sterin und dem aliphatischen Alkohol krystallisiert zuerst oder zuletzt ziemlich reines Sterin aus. Zwecks Gewinnung des ganz reinen Alkohols zerstört man mit Vorteil die letzten Spuren der begleitenden ungesättigten Sterine durch Behandeln der Acetate in Chloroform-Lösung mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure, genau so wie Anderson und Nabenhauer<sup>1)</sup> das gesättigte Dihydro-sitosterin rein dargestellt haben.

Beim Aufnehmen der Sulfat-Seife in Wasser bleiben die Sterine gelöst, obgleich sie in reinem Wasser unlöslich sind; den erwähnten Alkohol findet man aber größtenteils im Filter-Rückstand. Nachdem aus diesem der Alkohol mit Äther im Soxhlet-Apparat extrahiert worden war, wurde der aus unlöslichen Na-Salzen bestehende Rest mit HCl behandelt und so eine gesättigte aliphatische Säure erhalten. Ihre Formel ist nach dem Ergebnis der Titrierungen und Analysen  $C_{24}H_{48}O_2$ , und sie erwies sich mit der aus dem erwähnten Alkohol durch Oxydation gewonnenen Säure identisch.

Diese beiden Säuren zeigen die Eigentümlichkeit, sich bei wiederholtem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol teilweise mit diesem zu esterifizieren. Wegen der hierdurch entstehenden Anomalien kann man leicht glauben, wenigstens zwei Säuren in Händen zu haben, von denen die eine dann Lacton-Natur besäße. Zu dieser Auffassung neigte der eine von uns, als er es zuerst mit dieser Substanz in nur sehr kleiner Menge zu tun hatte<sup>2)</sup>. Diese Schwierigkeiten werden aber durch Umkrystallisieren aus Aceton vermieden.

Aus verschiedenen Naturstoffen sind Säuren  $C_{24}H_{48}O_2$  vom Schmp. 78–82° isoliert worden, die alle Lignocerinsäure genannt wurden. Auch der entsprechende Lignocerinalkohol scheint ziemlich verbreitet zu sein.

Über die eigenartigen und verwickelten Verhältnisse bei den höheren Fettsäuren und Alkoholen haben Percy Brigg und Edgar Fuchs<sup>3)</sup> gelegentlich ihrer Untersuchung der Buchenholzteer-Rohparaffine ausführlich berichtet. Die aus diesem Material gewonnene natürliche Säure  $C_{24}H_{48}O_2$  hatte den Schmp. 82°, während die von ihnen dargestellte synthetische *n*-Tetra-kosansäure bei 85° schmolz. Es gelang ihnen jedoch, die natürliche Säure

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1957 [1924].

<sup>2)</sup> H. Sandqvist: Om Tallolja, Ing. Vet:s Akad. Handl. Nr. **10**, S. 58 [1922].

<sup>3)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **119**, 280 [1922].

durch Fraktionieren in eine bei 85° und eine 11° niedriger schmelzende Säure zu zerlegen, die in analytischer Hinsicht nicht verschieden waren.

Unsere Säuren haben ebenfalls den niedrigeren Schmp. 81–82°, der Methylester aber stimmt bezüglich seines Schmp. 59.8° gut mit dem des Esters aus der synthetischen Säure (60°) überein.

Das von Brigl und Fuchs dargestellte synthetische *n*-Tetrakosanol hatte den Schmp. 77.5°; der natürliche, aus Buchenholzteer-Rohparaffin erhaltene Alkohol schmolz bei 76°, das Acetat bei 57° und die Säure bei 74°. Unser aus Tallöl gewonnener Alkohol hat den Schmp. 76°; sein Acetat schmilzt bei 56° und die durch Oxydation gewonnene Säure bei 81°.

Brigl und Fuchs vermuten bei diesen höheren Fettsäuren und Alkoholen eine besondere Art von Isomerie; eine andere Möglichkeit, nämlich die Anwesenheit von nicht analytisch nachweisbaren Verunreinigungen, wird von ihnen für unwahrscheinlich angesehen. Es muß jedoch daran erinnert werden, wie sehr die analytischen Methoden an Schärfe verlieren, sobald es sich um sehr hochmolekulare Substanzen handelt. Die oben erwähnte leichte Esterifizierung kann andere Gegenstücke haben, die in der gleichen Richtung wirken.

### Beschreibung der Versuche.

Die Schmelzpunkte sind mit abgekürztem Thermometer bestimmt und die Analysen nach Dennstedt ausgeführt worden.

#### Lignocerinalkohol.

Blendend weiße, leichte Krystalschuppen aus Alkohol, leichte Nadeln aus Aceton. Schmp. [73.6°]–75.0°–76.0°. Optisch inaktiv. Liebermannsche Reaktion negativ. Jodzahl = 0. Enthält weder N noch S.

0.1393, 0.1352 g Sbst.: 0.4146, 0.4023 g CO<sub>2</sub>, 0.1765, 0.1716 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>O. Ber. C 81.26, H 14.22. Gef. C 81.17, 81.15, H 14.18, 14.20.

Acetat: Aus Alkohol krystallisiert, flimmernd weiße Krystalschuppen, die beim Absaugen einen weichen, paraffin-ähnlichen Kuchen bilden. Schmp. 54.0–55.8°. Die Bestimmung des Äquivalentgewichts dieses Acetats geschah unter denselben Vorsichtsmaßnahmen, die bei den Sterinen im voranstehenden Aufsatz beschrieben worden sind.

1. 0.4877 g Acetat verbrauchten 12.21 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 399.4. — 2. 0.5085 g Acetat verbrauchten 12.71 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 400.1. — 3. 0.4999 g Acetat verbrauchten 12.55 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 398.3. — 4. 0.5807 g Acetat verbrauchten 14.59 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 398.0. — 5. 0.5710 g Acetat verbrauchten 14.42 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 396.0.

Mittelwert 398.4; ber. für C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>O.OC.CH<sub>3</sub> 396.4.

Die Substanzen 1, 2 und 5 wurden aus Phytosterin-Mutterlauge (5 nach Anderson und Nabenhauer gereinigt), 3 und 4 aus den wasser-unlöslichen Anteilen der Sulfat-Seife dargestellt.

Die Oxydation des Alkohols wurde in Eisessig-Lösung mit Chromtrioxyd in mäßiger Wärme (60°) ausgeführt. Die Säure wurde als Na-Salz ausgefällt; sowohl das Na-, als auch die K und NH<sub>4</sub>-Salze sind nämlich in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich. Die freie Säure krystallisiert aus Aceton in kleinen, leichten Nadeln. Schmp. nach mehrfachem Umkrystallisieren [78.6°]–81.2°–82.0°.

0.0874, 0.0794 g Sbst.: 0.2493, 0.2270 g CO<sub>2</sub>, 0.1017, 0.0931 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.18, H 13.13. Gef. C 77.79, 77.97, H 13.02, 13.12.

Die Titration der Säure gelang in warmer Alkohol-Lösung unter Zusatz von Phenol-phthalein. Wegen der erwähnten leichten Esterifizierung wurde ein Überschuß von 0.1-n. Lauge zugesetzt und aufgeköcht, danach mit 0.1-n. Säure zurücktitriert.

1. 0.2358 g Säure verbrauchten 6.37 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 370.2. — 0.2519 g Säure verbrauchten 6.78 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 371.5. — 2. 0.3462 g Säure verbrauchten 9.2 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 372.7. — 0.2920 g Säure verbrauchten 8.00 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 365.0. — 3. 0.5512 g Säure verbrauchten 15.12 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 364.6. — 0.3234 g Säure verbrauchten 8.91 ccm 0.1-n. Lauge. Äquiv.-Gew. 363.0.

Mittelwert 367.8; ber. für  $C_{24}H_{48}O_2$  368.4.

Die Bezifferung ist dieselbe wie bei den Acetaten.

#### Lignocerinsäure.

Aus den Salzen in dem wasser-unlöslichen Teil der Sulfat-Seife wurde durch Kochen mit verd. Salzsäure die freie Säure gewonnen, die sich in jeder Hinsicht genau wie die obenerwähnte, durch Oxydation gewonnene verhielt. Der Schmp. wurde zwar etwas niedriger gefunden:  $[77.0^0]-80.3^0-81.0^0$ , eine Mischprobe zeigte aber keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Es gelang nicht, durch fraktioniertes Ausfällen mit Li-Acetat Fraktionen mit höherem Schmp. zu erhalten.

0.1715, 0.1514, 0.1402 g Sbst.: 0.4905, 0.4333, 0.4013 g  $CO_2$ , 0.1994, 0.1775, 0.1646 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{48}O_2$ . Ber. C 78.18, H 13.13. Gef. C 78.00, 78.05, 78.06, H 13.01, 13.12, 13.14.

Titration: 0.4014 g Säure verbrauchten 10.90 ccm 0.1-n. Lauge: Äquiv.-Gew. 368.3. — 0.4865 g Säure verbrauchten 13.09 ccm 0.1-n. Lauge: Äquiv.-Gew. 371.7.

Ber. für  $C_{24}H_{48}O_2$  368.4.

Der Methylester wurde durch Einleiten von wasser-freiem Chlorwasserstoff in die methylalkohol. Lösung der Säure dargestellt. Weiße, weiche Krystalschuppen vom Schmp.  $58.0-59.8^0$ .

### 347. Ernst Maschmann, Emil Küster und Werner Fischer: Über die Fähigkeit des Tonerde-Präparates B, Diphtherie-Toxin zu adsorbieren.

[Aus d. Georg-Speyer-Haus und dem Staatsinstitut für experimentelle Therapie,  
Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. Juli 1931.)

Beim Vergleich des Adsorptionsvermögens der von R. Willstätter und H. Kraut<sup>1)</sup> dargestellten Tonerde-Präparate A, B und C $\gamma$  für Diphtherie-Toxin fanden wir, daß alle Präparate leicht und mit guter Ausbeute das Toxin adsorbieren, wobei die Tonerde B am besten auswählt. Die Adsorption des Diphtherie-Toxins ist von der Anfangs-Konzentration und der Wasserstoff-ionen-Konzentration der Giftlösung abhängig: Die Resultate sind am günstigsten, wenn man aus verdünnter Toxin-

<sup>1)</sup> vergl. H. Kraut, Methoden d. Adsorption u. Elution in C. Oppenheimer u. L. Pincussen: Die Methodik der Fermente, Leipzig 1929, S. 445 u. zw. S. 480.