

4,5,8,9-Dibenz-10-keto-3-hydropyren (XXII): Wird 2-Benzyl-benzanthron langsam über platinierter Kohle, die nach Zelinski¹⁶⁾ dargestellt wurde, im CO₂-Strom bei 300° sublimiert, so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute verfilzte, gelbe Nadeln, die noch aus Eisessig oder einer Mischung von Benzol und Eisessig umkrystallisiert werden. Die Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper orangegelb mit einer stark gelbgrünen Fluorescenz. Die dünnen, gelben Nadeln schmelzen bei 170°; K. Dziewonski und J. Moszew (l. c.) geben 169–170° an. Im übrigen decken sich die Eigenschaften mit denen von den beiden Autoren beschriebenen. Mit Pikrinsäure in Benzol entsteht ein bei 180–181° schmelzendes, in stahlblau schimmernden Nadeln krystallisierendes Pikrat.

21.65 mg Subst.: 71.91 mg CO₂, 9.01 mg H₂O.

C₂₆H₁₄O (318.11). Ber. C 90.53, H 4.44. Gef. C 90.59, H 4.66.

Benzanthron kann ebensowenig wie Phenanthren durch 4-stdg. Kochen mit 4 Mol. Maleinsäure-anhydrid in Nitro-benzol zur Reaktion gebracht werden. Das Ausgangsmaterial wird in beiden Fällen unverändert wiedergewonnen und wurde durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert.

Mailand-Dresden.

168. K. H. Bauer und G. Umbach: Über den Kohlenwasserstoff des unverseifbaren Anteils der Sheabutter.

[Aus d. Laborat. für angew. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. April 1932.)

Die Sheabutter stammt von der Sapotacee Butyrospermum Parkii; sie gehört zur Gruppe der Bassiafette, einer Gruppe von Fetten, die sich durch ihren hohen Gehalt an Unverseifbarem auszeichnet. Es war daher schon von verschiedenen Chemikern das Unverseifbare von Bassiafetten untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aber sehr widersprechend¹⁾. Dies veranlaßte uns, im Jahre 1930 die Untersuchung des Unverseifbaren der Sheabutter aufzunehmen, die uns durch Vermittlung der Firma H. Th. Böhme in Chemnitz in Originalpackung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde.

Bei der Verseifung der Sheabutter mit alkohol. Kalilauge scheidet sich der in Alkohol unlösliche Teil des Unverseifbaren als zähe, klebrige Masse ab, die an der Kolbenwand anhaftet. Er wird dann durch Chloroform herausgelöst und durch Umlösen aus Äther und Auskochen mit Propylalkohol gereinigt. Auf diese Weise gelang es uns, denselben als weißes Pulver vom Schmp. 63° zu erhalten. Er dürfte identisch sein mit dem von anderer Seite

¹⁶⁾ B. 59, 2590 [1926], 61, 1049 [1928].

¹⁾ S. Kobayashi, Journ. chem. Ind. 25, 1188 [1922]; Journ. Soc. chem. Ind. 41, 947 (A) [1922]; Tsujimoto, Journ. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl.-Bd. 1929, 365 (B); Ehrenstein, Chem. Umschau 32, 225 [1925]; Clement, Dissertat., Hamburg 1923; S. J. Hopkins u. F. G. Young, Journ. Soc. chem. Ind. 1931, 389.

aus dem Illipéfett isolierten Illipen (Schmp. 64°)²⁾; wir nennen ihn vorläufig Kariten. Die Analysen-Werte,

4.235 mg Sbst.: 13.740 mg CO_2 , 4.330 mg H_2O .
Gef. C 88.49, H 11.44,

unterschieden sich nicht unwesentlich von den Zahlen anderer Chemiker, stimmen aber befriedigend auf einen Kohlenwasserstoff der Formel $[\text{C}_5\text{H}_8]_x$, für den sich berechnen C 88.15, H 11.85. Auch die von verschiedener Seite ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichtes lieferte sehr verschiedene Werte, sie schwankten zwischen 436 und 933. Wir haben versucht, das Molekulargewicht unseres Kohlenwasserstoffs in Benzol auf kryoskopischem Wege zu bestimmen, erhielten aber überhaupt keine Depression, so daß ein sehr hohes Molekulargewicht vorliegen muß. Bei einer Bestimmung nach Rast in Campher wurde ein Molekulargewicht von 1355–1416 ermittelt, was für $[\text{C}_5\text{H}_8]_{20-21}$ spricht. Ähnliche Ergebnisse sind beim Kautschuk gefunden worden.

Die Bestimmung der Jodzahl nach den üblichen Methoden ist nicht möglich, da das Kariten durch die betreffenden Lösungsmittel aus seiner Chloroform-Lösung koaguliert wird. Auch Titration seiner Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit einer Brom-Lösung in dem gleichen Lösungsmittel brachte nur Jodzahlen, die um 250 lagen. Erst nach 15-stdg. Einwirkung der Brom-Lösung wurden folgende Jodzahlen erhalten:

1) 350.0 (0.2564 g Sbst. verbraucht. 70.70 ccm n_{10} -Bromlösung). — 2) 364.3 (0.1328 g Sbst. verbraucht. 38.04 ccm n_{10} -Bromlösung). — Ber. als Jodzahl für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$: 373.4.

Da nun der die Sheabutter liefernde Baum auch eine Art Kautschuk, den sogenannten Karité-Kautschuk liefert, so lag die Vermutung nahe, daß in dem Kariten ein kautschuk-artiger Kohlenwasserstoff vorliegen könnte. Bei der Reinigung desselben fallen auch verschiedene Eigenschaften auf, die beim gewöhnlichen Kautschuk schon beobachtet worden sind: die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Reinheit zu, aus den Lösungen fallen bei längerem Stehen plötzlich feste, sauerstoff-haltige Substanzen aus; es ist leicht oxydabel, es quillt beim Auflösen in aromatischen Kohlenwasserstoffen auf und bildet gallert-artige Massen mit den Lösungsmitteln, wozu noch die beobachtete hohe Molekulargröße kommt. Auch bei anderen Reaktionen konnte Übereinstimmung mit dem gewöhnlichen Kautschuk festgestellt werden, so erhielten wir bei der Einwirkung von salpetriger Säure nach der Vorschrift von Harries³⁾ ein Nitrosit A und ein Nitrosit C.

Die durch Addition von Brom erhaltenen Bromide waren in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. Der Bromgehalt stimmte für eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$: ber. Br 70.15, gef. 70.58.

Zur weiteren Stütze unserer Annahme unterwarfen wir das Kariten der zersetzenden Destillation sowohl unter gewöhnlichem Druck als auch im Vakuum. a) Die Destillation unter gewöhnlichem Druck lieferte eine bei $34-36^{\circ}$ siedende, farblose Flüssigkeit, die als Isopren anzusehen ist, ferner eine bei 45° und 5 mm siedende Flüssigkeit, die wir als Dipenten erkennen konnten. Das HCl-Additionsprodukt und das Tetrabromid sind identisch mit den entsprechenden Derivaten des Dipentens.

²⁾ Über den aus der Seifenlösung durch Petroläther ausziehbaren, in Alkohol löslichen Anteil des Unverseifbaren der Sheabutter wird in nächster Zeit an anderer Stelle berichtet.

³⁾ Harries, „Untersuchungen“, S. 26ff. [1919].

HCl-Additionsprodukt: Gef.: Schmp. 49°; Literatur: Schmp. 50°. — Tetra-bromid: Gef. Schmp. 124°; Literatur: 124—125°.

0.1564 g Sbst.: 0.2576 g AgBr. — $C_{10}H_{16}Br_4$. Ber. Br 70.15. Gef. Br 70.06.

Aus den höheren Fraktionen ließ sich kein einheitlich siedendes Produkt mehr isolieren.

b) Die Destillation im Vakuum bei 5 mm Druck ergab dieselben Zer-setzungsprodukte, nur daß sich das Isopren nicht fassen ließ, da es bei dem angewandten Druck bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Besonders die Dipenten-Fraktion wurde recht rein erhalten und lieferte das schon oben erwähnte Tetrabromid. Ferner zeigte sich, ähnlich den Ergebnissen beim Kautschuk, daß sich bei der Destillation unter vermindertem Druck das Verhältnis der niedrig siedenden Anteile zugunsten der höher siedenden verschiebt.

Einen weiteren Beweis für unsere Annahme ergab dann die Ozon-Oxydation, die in Chloroform-Lösung ausgeführt wurde. Bei der Spaltung der Ozonide durch Kochen mit Wasser haben wir als Hauptprodukt Lävulinsäure neben geringen Mengen von Lävulinaledehyd und Essigsäure erhalten. Den Lävulinaledehyd haben wir mit Hilfe der Knorr'schen Pyrrol-Reaktion nachweisen können, die Essigsäure mit der Eisenchlorid-Reaktion. Die Lävulinsäure ließ sich mit Semicarbazid in ihr Semicarbazon und mit Phenyl-hydrazin in ihr Phenyl-hydrazon überführen. Das erstere krystallisierte aus Äthylalkohol und besaß einen Schmp. von 184° (Literatur: 183 bis 184°), das letztere schied sich aus Äther-Ligroin in Oktaedern vom Schmp. 108° (Literatur: 108°) ab.

3.526 mg Sbst.: 0.716 ccm N (17°, 768 mm).

$C_6H_{11}O_5N_3$. Ber. N 24.28. Gef. N 24.15.

Aus 12 g Kariten erhielten wir 20 g Ozonid und bei der Zersetzung des letzteren: 14 g Lävulinsäure = 70%, 1.0 g Lävulinaledehyd = 5%, 1.5 g Essigsäure = 7.5%, 2.0 g Harz = 10% des Ozonids; 1.5 g Verlust.

Auch in anderen Beziehungen wurden Analogien mit dem gewöhnlichen Kautschuk festgestellt.

Oxydiert man das Kariten mit Salpetersäure vom spezif. Gewicht 1.4 durch 20 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbade, so tritt unter Gasentwicklung Lösung ein. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich in einer Menge von 25% ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der stickstoffhaltig ist, sich in Alkalien löst und durch Säuren daraus wieder gefällt werden kann. Wir haben von demselben Analysen ausgeführt und mit den Werten, die Harries⁴⁾ beim Kautschuk erhalten hat, verglichen.

3.105 mg Sbst.: 0.282 ccm N (20°, 754 mm).

Gef. C 44.10, H 4.84, N 10.50.

Gef. für Kautschuk „ 46.87, „ 4.69, „ 10.93.

In der Mutterlauge konnten ebenfalls Oxalsäure und eine Säure von unbekannter Konstitution nachgewiesen werden, die ein gelbes, unlösliches Silbersalz ergab.

Eine Hydrierung mit Palladium-Kieselgur-Katalysator gelang nur unvollständig, selbst bei Verwendung von 2.0 g eines 10-proz. Katalysators

⁴⁾ B. 39, 3265 [1902].

wurden nach ca. 75 Stdn. nur 250 ccm Wasserstoff verbraucht. Jodzahl des hydrierten Produkts: 86.8.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß der Kohlenwasserstoff des Unverseifbaren der Sheabutter, einen Kautschuk-Kohlenwasserstoff, vielleicht Karité-Kautschuk, darstellt. Er dürfte wohl auch die zähe Beschaffenheit dieses Fettes verursachen, die bisher⁵⁾ durch die Beimengung einer Wachsort erklärt wurde.

169. Josef Pirsch: Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung.

[Aus d. Pharmazent.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 30. März 1932.)

Ein sehr einfaches, dabei elegantes Verfahren der Molekulargewichts-Bestimmung organischer Substanzen wurde 1922 von Karl Rast¹⁾ beschrieben. Campher zeigt, wie keine Substanz auch nur annähernd, eine außergewöhnlich hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigung 40.0, so daß ein gewöhnliches Thermometer zur Ermittlung der Schmelzpunkts-Differenz benutzt werden kann. Rast verwendet einen der gebräuchlichen Schmelzpunkts-Bestimmungsapparate; auch sonst sind die Behelfe bei der Analysen-Durchführung sehr einfach. Ein großer Nachteil der Rastschen Methode ist, daß einzig und allein nur Campher als Lösungsmittel Verwendung findet. Pregl selbst schreibt: „So verblüffend die Einfachheit (der Rastschen Methode) anmutet, so sind, da keine Auswahl an Lösungsmittel gegeben ist, durch eine etwa geringe Löslichkeit des zu untersuchenden Körpers im Campher dieser Untersuchungsart Grenzen gezogen.“

A. Zinke verwendete daher an Stelle von Campher bei der Untersuchung der schwer löslichen und hochschmelzenden Anthrachinone und Perylen-Derivate den Kohlenwasserstoff Perylen²⁾ als Lösungsmittel, der die Gefrierpunktskonstante 25.7 zeigt; Pastak benutzte mit Vorteil 2.4.6-Trinitro-toluol³⁾ als Solvens für Polynitroverbindungen, jedoch beträgt bei diesem Lösungsmittel die molare Depression nur 11.5.

Überdies konnte ich im Verlaufe mehrerer Untersuchungen die Erfahrung machen, daß die Rastsche Campher-Methode nicht immer richtige Werte bei der Molekulargewichts-Bestimmung liefert, weil bei dem hohen Schmelzpunkt des Camphers (175–179⁰) sehr oft die Möglichkeit einer Molekül-Spaltung der zu untersuchenden Substanz besteht.

Es war daher ein Bedürfnis gegeben, Stoffe ausfindig zu machen, die, wie es bei Campher der Fall ist, eine hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigen, jedoch einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Es gelang mir, mehrere Vertreter der hydro-aromatischen Reihe aufzufinden, die den gestellten Forderungen, wie starke Schmelzpunkts-Depression, gutes Lösungsvermögen, wie, zum Teil wenigstens, niedrige Lage der Schmelzpunkte Genüge leisten. Ja, bei einigen Lösungsmitteln ist die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung so groß, wie sie bisher noch nicht gefunden werden konnte. Die nachstehende Tabelle zeigt, mit welcher Genauigkeit die Bestimmungen durchführbar

²⁾ Hefter, Bd. II, S. 691.

¹⁾ Karl Rast, B. 55, 1053, 3727 [1922].

²⁾ B. 58, 2388 [1925].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 39, 82; C. 1926, I 2721.