

# Über das fette Öl und das Wachs der Kaffeebohnen

von

**Hans Meyer und Alfred Eckert.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der  
k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1910.)

Bei der außerordentlichen Wichtigkeit, welche die Untersuchung der vegetabilischen Fette für Wissenschaft und Industrie besitzt, muß es wundernehmen, wie gering die Zahl der verlässlich analysierten Produkte ist, und wie wenig wir eigentlich über die näheren Bestandteile dieser Glyceridgemische nicht nur in quantitativer, sondern sogar auch in qualitativer Beziehung orientiert sind.

Die genaue Trennung und Reindarstellung der einander chemisch und physikalisch oft so nahestehenden Glieder der Fettsäurereihe ist nun allerdings keine leichte Aufgabe. Ihre Lösung kann namentlich noch dann außerordentlich erschwert sein, wenn das vorhandene Untersuchungsmaterial nur in beschränkter Menge zur Verfügung steht.

Diese Umstände mögen auch in erster Linie den Grund dafür liefern, daß als Komponenten der weniger genau erforschten Pflanzenfette fast immer nur Stearin-, Palmitin- und Ölsäure angegeben werden, jene drei Säuren, die faktisch den Hauptteil der tierischen Fette auszumachen pflegen.

Erst in neuester Zeit hat man gelernt, daß die Zusammensetzung der einander oft scheinbar so ähnlichen Fette und Öle durchaus nicht so einfach ist, wie bisher angenommen, daß vielmehr nicht nur das relative Mengenverhältnis der einfachen

und gemischten Glyceride der typischen Säuren die Eigenart des Naturproduktes bestimmt, sondern daß auch neben und an Stelle dieser Säuren solche von anderer, meist höherer Molekulargröße oder anderer Klassenzugehörigkeit vorliegen können (Arachin- und Lignocerinsäure, Chaulmoogra- und Hydnocarp-säure etc.).

Eine Überprüfung der meisten Analysen von nicht vollkommen genau studierten Fetten wird daher voraussichtlich manche Überraschung bringen und geeignet sein, irrtümliche ältere Ansichten und Angaben richtigzustellen.

Wir haben uns entschlossen, einen Teil dieser Arbeit vorzunehmen und, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, schon bei der ersten Stichprobe sehr bemerkenswerte Resultate erhalten.

---

## I. Das fette Öl der Kaffeebohnen.

Die erste Untersuchung über Kaffeebohnen stammt von Robiquet und Boutron.<sup>1</sup> Sie fanden fettes Öl und vegetabilisches Wachs. Nähere Angaben fehlen.

Nach Rochleder<sup>2</sup> enthält das Kaffeebohnenöl Palmitin und Olein und ein festes Fett, das beim Erhitzen schmilzt und zu einer braunen, brüchigen, festen Masse erstarrt.

Hilger<sup>3</sup> fand freie Säure, die er für Ölsäure ansieht, deren Menge auch von Späth<sup>4</sup> zu 2·25 bis 2·2% bestimmt wurde. Nach Hilger sind ferner Olein sowie geringe Mengen von Palmitin und Stearin, außerdem aber Unverseifbares vorhanden, das nach Juckenack und Hilger<sup>5</sup> ein bei 131 bis 132° schmelzendes Phytostearin und einen wachsartigen Körper von der Konsistenz des Bienenwachses, Schmelzpunkt 60 bis 61°, enthält. Die physikalischen und chemischen Konstanten des

---

<sup>1</sup> Ann. 23, 93 (1837).

<sup>2</sup> Ann. 50, 224 (1844).

<sup>3</sup> Ch. Ztg. 1895, 776.

<sup>4</sup> Ch. Ztg. Rep. 1895, 292.

<sup>5</sup> Forsch. Ber. über Lebensm. etc., 4, 119 (1897).

Kaffeebohnenöls endlich wurden von De Negri und Fabris<sup>1</sup> sowie von Späth<sup>2</sup> bestimmt.

Es wurden so die

Verseifungszahl... 165 bis 177

und die

Jodzahl..... 85·3 bis 87·3

gefunden, Zahlen, die mit den von uns gefundenen:

Verseifungszahl... 160 bis 182

und

Jodzahl..... 90·1 bis 91·2

gut übereinstimmen.

Aus Gründen, die später ersichtlich werden, wählten wir als Ausgangsmaterial ungeröstete Bohnen, die nach dem Verfahren der Kaffeehandels-Aktiengesellschaft »Hag« in Bremen größtenteils von Coffein befreit worden waren. Die getrockneten und pulverisierten Bohnen wurden mit Benzol erschöpft. Das nach dem Abblasen des Benzols restierende Öl zeigte nach dem Trocknen bräunlichgelbe Farbe, war nahezu geruchlos und von der Konsistenz des Olivenöls. Es enthielt immer noch etwas Coffein, was bei der Bewertung der Jodzahl vielleicht zu berücksichtigen ist.

Zur Bestimmung<sup>3</sup> der Menge des »Unverseifbaren« wurde folgendermaßen vorgegangen. Etwa 15 g des Fettes wurden mit Alkohol versetzt und in die zum Sieden gebrachte Lösung sehr konzentrierte Lauge in dünnem Strahl einfließen gelassen. Nach weiterem viertelstündigen Kochen wurde mit Wasser verdünnt und erschöpfend mit Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolrückstand entsprach  $21 \cdot 2\%$ .

Die Darstellung der Fettsäuren aus dem verseifbaren Anteil wurde zunächst mit Kali- und Natronlauge versucht. Da es sich aber herausstellte, daß die entstandenen Seifen beim Erkalten zu unfiltrierbaren Gallerten erstarrten, die auch nicht

<sup>1</sup> Annali del Lab. chim. delle Gabelle, 1893, 253.

<sup>2</sup> Ch. Ztg. Rep. 1895, 292.

<sup>3</sup> Es wurde zu dieser Bestimmung Öl aus »rohem Kaffeewachs« verwendet: siehe weiter unten.

recht durch Aussalzen in verarbeitbare Form gebracht werden konnten, haben wir, und zwar mit bestem Erfolge, Lithionlauge als Reagens benutzt.

Je 100 g Fett (im ganzen wurde über 1 kg Fett verarbeitet) wurden mit 4 l 50prozigem Alkohol und 15 g Lithiumoxyd  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Danach gab eine Probe mit Wasser keine merkliche Trübung mehr, die Verseifung der Glyceride war sonach als beendet anzusehen.

Es wurde heiß von geringen, schmierigen Massen filtriert. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat reichliche Mengen von Lithiumsalzen als schwerer, pulverig-krystallinischer Niederschlag ab (Fraktion I).

Die von I abgesaugte Mutterlauge wurde zunächst durch Eindampfen fast vollkommen von Alkohol befreit und gab dann beim Erkalten eine zweite Abscheidung krystallinischer Lithiumsalze (Fraktion II).

Das Filtrat von II wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf eine flüssige Masse zur Ausscheidung gelangte (Fraktion III). In der wässrigen Lösung konnte außer Glycerin, das als Tribenzoat isoliert wurde, nichts Organisches mehr aufgefunden werden.

### Aufarbeitung von Fraktion I.

Die gut abgesaugte und gepreßte Masse wurde zunächst aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlauge wurde zur Verarbeitung mit Fraktion II abgestellt. Der Filterrückstand bildete nunmehr ein gelbliches, sandiges Pulver, das durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt wurde. Da die aufschwimmenden freien Fettsäuren indessen hartnäckig unzerlegte Lithiumsalze zurückhalten, wurde der erstarrte Kuchen gepulvert, mit Salzsäure gut verrieben und wieder gekocht und diese Operationen nochmals wiederholt.

Durch mehrmaliges Umschmelzen über viel Wasser wurde die Salzsäure entfernt. Nach dem Trocknen und Erkalten bildet das Produkt dann eine harte, krystallinische Masse von brauner Farbe und dem Schmelzpunkt 53 bis 60°.

Zur Trennung der einzelnen Säuren schien uns nach verschiedenen Vorversuchen die fraktionierte Fällung der Lithium-

salze als besonders geeignet, ein Verfahren, das ja auch schon früher wiederholt mit Erfolg eingeschlagen worden ist.

Partheil und Ferié<sup>1</sup> haben bereits betont, daß die vielfach zur Fraktionierung der Fettsäuren benutzten zweiwertigen Metalle, wie Magnesium, Barium und Blei, gemischte Salze zu bilden pflegen. Sie führen z. B. eine Beobachtung von Schumacher an, welcher beim Vermischen einer Lösung von ölsäurem Blei mit einer Stearinsäurelösung einen Niederschlag eines gemischten Bleisalzes der beiden Säuren erhielt.

Das einwertige Lithium bildet keine solchen gemischten Salze und hat außerdem die willkommene Eigenschaft, ähnlich den Erdalkalimetallen, nicht gelatinierende Seifen zu bilden. Die Salze der gesättigten Säuren sind dabei viel schwerer löslich als jene der ungesättigten Säuren und sind krystallinisch und leicht zu verarbeiten.

Partheil und Ferié glaubten auch auf die verschiedene Löslichkeit der Lithiumsalze der höheren gesättigten und der ungesättigten Säuren ein quantitatives Trennungsverfahren dieser beiden Körperklassen aufbauen zu können. Wir haben diese Angaben nun allerdings nicht, ebensowenig wie Farnsteiner<sup>2</sup> und Fahrion<sup>3</sup> bestätigen können — die in reinem Zustande schwer löslichen Salze der gesättigten Säuren sind in Gegenwart der Salze der ungesättigten Säuren reichlich löslich — aber für präparative Zwecke und partielle Trennungen sind diese Seifen, wie dies ja auch Krassowski<sup>4</sup> und Dunham und Jacobson<sup>5</sup> gezeigt haben, sehr wohl verwertbar. Immerhin war in unserem Falle eine vorbereitende Behandlung der Kaffeefettsäuren notwendig, denn es zeigte sich, daß den rohen Säuren, beziehungsweise ihren Salzen, eine harzartige Verunreinigung hartnäckig anhaftete, die die Reinigung außerordentlich erschwerte.

Diese Nebenprodukte zu entfernen, gelang nun auf Grund der Beobachtung, daß Thionylchlorid, während es die Säuren

---

<sup>1</sup> Arch., 241, 545 (1903).

<sup>2</sup> Zeitschr. Unters. Nahr. Gen. 8, 129 (1904).

<sup>3</sup> Z. angew., 17, 1482 (1904).

<sup>4</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges., 38, 144 (1906).

<sup>5</sup> Zeitschr. physiol., 44, 302 (1910).

in die leicht löslichen Chloride überführt, das Harz in eine unlösliche, kohlige Masse verwandelt. Es ist dazu nicht nötig, die Säuren in Freiheit zu setzen, vielmehr wird die ganze Fraktion I der Lithiumsalze eine Stunde lang mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbade gekocht, das restierende Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit Methylalkohol ausgekocht.

Es bleibt eine schwarze, voluminöse, kohlige Masse zurück. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wird heiß mit Tierkohle geschüttelt und liefert dann nach dem Entfernen der Tierkohle beim Abkühlen eine reichliche Menge einer Ausscheidung, die, wenn die Lösung konzentriert war, ein gequollenes, gallertartiges Magma mikroskopisch kleiner Kryställchen, bei langsamerer Krystallisation schöne, glänzende Blättchen bildet. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt des vorher unscharf schmelzenden Produktes auf 49 bis 50°. Da durch weiteres Umkrystallisieren keine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes zu erzielen war, so wurde der Ester durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift.

Vor dem Zersetzen der entstandenen Seifenlösung mit Salzsäure muß der Alkohol auf dem Wasserbade vollständig verdampft werden, denn wie wir beobachtet haben, werden die hochmolekularen Säuren ganz außerordentlich leicht partiell verestert und die so entstandenen Ester drücken, auch wenn sie in kleiner Menge vorhanden sind, den Schmelzpunkt der Säure merklich herab.

Es ist darum auch, wenn man solche Säuren, deren Ester zudem in Alkoholen schwerlöslich sind, durch fraktioniertes Umkrystallisieren oder fraktioniertes Lösen trennen und reinigen will, die Anwendung von Alkoholen vollkommen zu verwerfen. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat u. a. die mühselige Arbeit Marie's über die Cerotinsäure fast wertlos gemacht.

Die aus dem Ester freigemachte Säure wurde in bekannter Weise durch Umschmelzen über Wasser gereinigt, getrocknet und der Reihe nach in heißem Aceton, Petroläther, Äther und den Alkoholen gelöst. Sie schied sich aber aus all diesen Lösungsmitteln amorph aus. Erst durch wiederholtes Lösen in

Eisessig, der sich überhaupt für diese Körperklasse als Lösungsmittel sehr empfiehlt, konnte sie in schönen Krystallen erhalten werden. Sie ließ sich nunmehr auch aus Benzol umkrystallisieren und zeigte schließlich den Schmelzpunkt  $70^{\circ}$ . Das vielmalige Umkrystallisieren bedingt natürlich große Materialverluste und führte doch nicht zu einer vollständigen Reinigung der Säure. Die Substanz wurde daher wieder in das Lithiumsalz verwandelt. Zu diesem Zwecke wurden je ungefähr 1 g in 500  $cm^3$  siedenden Alkohols gelöst und eine zur vollständigen Fällung der Säure unzureichende Menge zehnpromzentigen Lithiumacetats zugefügt. Das sehr schwer lösliche Salz beginnt schon in der Hitze auszufallen. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Wasser, trocknet und führt das Salz durch Kochen mit Thionylchlorid etc. über das Chlorid wieder in den Ester über, der jetzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in hübschen Krystallen vom konstanten Schmelzpunkte  $54$  bis  $55^{\circ}$  erhalten wird.

Durch Verseifen dieses Esters unter den oben angegebenen Kautelen wird jetzt eine Säure erhalten, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei  $74^{\circ}$  lag. Nunmehr ließ sich die Substanz auch aus allen anderen üblichen organischen Lösungsmitteln anstandslos umkrystallisieren.

Sie ist in der Kälte in Benzol leicht, in Aceton, den Alkoholen und Eisessig schwer löslich, leicht in der Hitze. Aus Eisessig wird sie, wenn die Lösung verdünnt war, in prächtig silberglänzenden Blättchen erhalten. Aus konzentrierten Lösungen scheiden sich warzenförmig angeordnete Krystallaggregate ab, die aus keuligen Stäbchen zusammengesetzt sind.

Das Ammoniumsalz ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, löslich beim Erhitzen. Ganz ebenso verhält sich das Kaliumsalz.

Das Bleisalz schmilzt bei  $109$  bis  $110^{\circ}$  und ist in Toluol löslich.

Der aus dem Chlorid dargestellte Äthylester gleicht in seinem Aussehen und seinem Verhalten dem schon beschriebenen, bei  $54$  bis  $55^{\circ}$  schmelzenden Methylester und hat den Schmelzpunkt  $49$  bis  $50^{\circ}$ .

Das Lithiumsalz endlich bildet ein weißes, mikrokristallines, schweres Pulver, das unter schwacher Bräunung bei 215 bis 216° schmilzt. Es ist in reiner Form in Wasser und Alkohol auch in der Hitze außerordentlich schwer löslich.

Zur Molekulargewichtsbestimmung der Säure wurde dieselbe in neutralisiertem Alkohol gelöst und mit zehntelnormaler alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein titriert.

|      |          |              |                       |        |       |          |
|------|----------|--------------|-----------------------|--------|-------|----------|
| I.   | 1·2010 g | verbrauchten | 29·25 cm <sup>3</sup> | Lauge. | Index | 0·11092. |
| II.  | 1·3120   | »            | 32·6                  | »      |       |          |
| III. | 0·9851   | »            | 29·9                  | »      |       |          |

|                       | Gefunden |       |       |        | Berechnet für     |
|-----------------------|----------|-------|-------|--------|-------------------|
|                       | I.       | II.   | III.  | Mittel | $C_{24}H_{48}O_2$ |
| Säurezahl.....        | 152·2    | 153·3 | 153·5 | 153·0  | 152·4             |
| Molekulargewicht..... | 371      | 366   | 367   | 368    | 368·4             |

Die Verseifungszahl des Esters wurde ebenfalls bestimmt.

|                    | Gefunden | Berechnet für         |
|--------------------|----------|-----------------------|
|                    |          | $C_{23}H_{47}COOCH_3$ |
| Verseifungszahl... | 147·3    | 146·8                 |

Die Säure besitzt sonach offenbar die Zusammensetzung  $C_{23}H_{47}COOH$  und ist nach allen Eigenschaften mit der zuerst von Stürcke<sup>1</sup> im Carnaubawachs, später von Darmstädter und Liftschütz<sup>2</sup> im Wollfett, und vor ganz kurzer Zeit von Dunham und Jacobson<sup>3</sup> in dem Carnaubon, einem Phosphatid der Rindernieren, aufgefundenen Carnaubasäure identisch.

Stürcke vermochte diese Säure nicht recht kristallisiert, höchstens als kristallinisches Pulver zu erhalten, was, da er Alkohol und Äther als Lösungsmittel verwandte, nach dem oben Mitgeteilten nicht zu verwundern ist. Er gibt, ebenso wie Darmstädter und Liftschütz und Dunham und Jacobson den Schmelzpunkt zu 72 bis 72·5° an. Dies ist tatsächlich der

<sup>1</sup> Ann., 223, 306 (1884).

<sup>2</sup> B., 29, 618 (1896).

<sup>3</sup> Zeitschr. physiol., 44, 302 (1910).



Schmelzpunkt, den die nicht ganz besonders sorgfältig gereinigte Säure zu zeigen pflegt.

Wenn übrigens nicht der komplizierte Weg der Reinigung der Säure über Ester und Salze gewählt wird, so bleibt der Schmelzpunkt noch niedriger, bei zirka  $70^{\circ}$ , und entspricht somit jenem der Stearinsäure, mit der die Säure bei oberflächlicher Betrachtung überhaupt viel Ähnlichkeit besitzt; dies erklärt auch, weshalb Hilger ihre Natur verkannt und sie für die so vielfach aufgefundene niedrigere Fettsäure gehalten hat.

Ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Substanzen besteht freilich in der verschiedenen Löslichkeit ihrer Ester in Alkohol. Man kann sich daher von der Gegenwart der hochmolekularen Säure in dem Fette selbst durch Alkoholyse überzeugen, ein Verfahren, das, wie wir gefunden haben, auch in gewissen anderen Fällen von Wert sein kann, z. B. zum Nachweise der Lignocerin- und Arachinsäure im Arachisöl.

Das zu prüfende Fett wird mit absolutem Alkohol und ein wenig Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt; beim Erkalten, oft schon in der Hitze, beginnt der schwer lösliche Ester sich abzuscheiden, freilich immer mit gewissen Mengen an sich leichter löslicher Ester, wie der Stearin- und Palmitinsäure, verunreinigt, die mitgerissen werden. Dafür bleibt natürlich infolge der erhöhten Löslichkeit in Esterlösungen ein Teil des gesuchten Produktes unausgeschieden.

Die Mutterlauge vom Carnaubasäuremethylester wurde eingedampft, und versucht, durch fraktionierte Krystallisation der leichter löslichen Ester eine weitere Trennung zu erzielen. Die letzten Laugen lieferten tatsächlich eine kleine Menge eines bei  $27^{\circ}$  schmelzenden Esters, der nach der Verseifung eine Säure ergab, deren Schmelzpunkt ( $62^{\circ}$ ) durch zugesetzte Palmitinsäure nicht erniedrigt wurde, wie denn auch das ganze Verhalten und die Titration es als sicher erkennen ließen, daß diese Fraktion aus reiner Palmitinsäure bestand.

Aus der Zwischenfraktion der Ester ließ sich aber durch Fraktionieren keine weitere einheitliche Partie abscheiden und ebensowenig gelang eine Trennung der in Freiheit gesetzten Säuren durch fraktionierte Krystallisation.

Nun wurde versucht, die Ester fraktioniert zu destillieren, nachdem es sich gezeigt hatte, daß die Methylester der Stearinsäure und Palmitinsäure, letzterer bei 415 bis 418°, ersterer bei 442 bis 443° unter einem Drucke von 747 *mm* fast unzer setzt übergehen.

Es wurden drei Fraktionen aufgefangen. Vor 420° ging fast nichts über. Das Destillat lieferte nach dem Verseifen etwas Palmitinsäure. Die Hauptmenge ging bei 420 bis 425° über, eine kleine Menge bei 425 bis 450°. Der nicht unbeträchtliche, schwach bräunliche Destillationsrückstand lieferte nahezu reine Carnaubasäure.

Die beiden überdestillierten Mittelfractionen wurden einzeln verseift und die abgeschiedenen Säuren umkrystallisiert; sie schmolzen gleichermaßen bei 53 bis 58·5°. Es hatte somit dieser Trennungsversuch zu keinem Resultate geführt.

Auch mit Bariumacetat und Bleiacetat, die jetzt versucht wurden, konnten keine Erfolge erzielt werden.

Deshalb wurde wieder zur Fraktionierung mittels der Lithiumsalze geschritten.

20 g des Säuregemisches wurden in Alkohol gelöst, dessen Menge so bemessen war, daß die Lösung auch nach dem Erkalten vollkommen klar blieb. Nunmehr wurde fraktioniert, mit Lithiumacetat gefällt und nach jeder Fällung die entstandene Essigsäure mit etwas Ammoniak abgestumpft.

Die drei ersten Fällungen wurden mit so wenig Reagens vorgenommen, daß jede von ihnen nur zirka 0·5 bis 1·0 g ausmachte.

Vor der Zersetzung der Salze, die ja nicht vollkommen alkoholfrei zu bekommen waren, wurde unter Zusatz von Kalilauge gekocht und die Zersetzung mit Mineralsäure erst vorgenommen, nachdem aller Alkohol verflüchtigt war. Nur so konnte einer partiellen Veresterung vorgebeugt werden.

Nunmehr wurden noch drei größere und eine kleinere Fraktion gefällt. Als noch ungefähr die Hälfte der Säuren in Lösung war, bewirkte weiterer Lithiumacetatzusatz keine Abscheidung mehr.

Durch Verdampfen des Alkohols aus der Lösung und Ersatz desselben durch angesäuertes Wasser wurde die in Lösung

gebliebene Säure gefällt. Sie schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $59^{\circ}$ , nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther unter Tierkohlezusatz, nunmehr konstant bei  $61.5$  bis  $62^{\circ}$ . Sie bildete schöne, perlmutterglänzende Blättchen und war allen Eigenschaften nach mit Palmitinsäure identisch. So blieb der Mischungsschmelzpunkt mit einer Probe reiner Palmitinsäure unverändert und auch die Titration ergab den erwarteten Zahlenwert.

$0.9537$  g verbrauchten zu ihrer Neutralisation  $31.35$   $cm^3$  Lauge. Index  $0.12003$ .

|                            | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{15}H_{31}COOH$ |
|----------------------------|----------|-------------------------------------|
| Säurezahl . . . . .        | 220.9    | 219.1                               |
| Molekulargewicht . . . . . | 254.2    | 256.2                               |

Der Schmelzpunkt der aus den einzelnen Fraktionen der Lithiumsalze gewonnenen Säuregemische war:

|               |                           |
|---------------|---------------------------|
| I . . . . .   | $53.5$ bis $54.5^{\circ}$ |
| II . . . . .  | $43^{\circ}$              |
| III . . . . . | $45^{\circ}$              |
| IV . . . . .  | $51^{\circ}$              |
| V . . . . .   | $55^{\circ}$              |
| VI . . . . .  | $56^{\circ}$              |
| VII . . . . . | $56.5^{\circ}$ .          |

Die erste Fällung war sehr gering. Da anzunehmen war, daß sie aus Carnauba- und Palmitinsäure bestehe, wurde ein Gemisch aus diesen beiden Säuren vom Schmelzpunkte  $54.5^{\circ}$  dargestellt. Der Mischungsschmelzpunkt mit der Fraktion I lag bei  $54^{\circ}$ . Sonach hatte keine Depression stattgefunden und die oben gegebene Ansicht über die Zusammensetzung dieser Fraktion erscheint begründet. Die Fraktionen IV bis VII wurden vereinigt und in drei Partien mit Lithiumacetat gefällt. In der Mutterlauge verblieb wieder ungefähr die Hälfte der Säuren als leicht lösliches Lithiumpalmitat, das mit aller Schärfe charakterisiert wurde.

Die Schmelzpunkte der aus den drei Lithiumsalzfraktionen — es sei erwähnt, daß bei den Fraktionierungen immer jede

Partie noch für sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde, um sie von Mutterlauge zu befreien — erhaltenen Säuren waren jetzt:

|                |     |
|----------------|-----|
| <i>a</i> ..... | 57° |
| <i>b</i> ..... | 56° |
| <i>c</i> ..... | 55° |

Fraktion *a* krystallisierte aus Alkohol in langen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 57°. Ihre Menge war sehr gering. Die Fraktionen *b* und *c* wurden wieder vereinigt und mit Lithiumacetat gefällt. Es resultierte wieder ein schwerer löslicher Anteil, der die Säure vom Schmelzpunkt 57° ergab und in Lösung fand sich das Salz der Palmitinsäure.

Zuletzt wurden die Fraktionen II und III, und zwar gemeinsam verarbeitet. Der auffallend niedrige Schmelzpunkt dieser Fraktionen ließ von vornherein auf eine kompliziertere Zusammensetzung derselben schließen. Die nähere Untersuchung bestätigte denn auch diese Vermutung.

Mit Lithiumacetat wurde eine mäßig starke Fällung erhalten, die nach dem Umkrystallisieren und Zerlegen eine Säure vom konstanten Schmelzpunkt 57° ergab. Die löslichen Lithiumsalze lieferten ein Säuregemisch, das stark nach niedrigeren Fettsäuren roch.

Um derartige Substanzen zu isolieren, wurde die heiße, alkoholische Lösung mit Bariumacetat versetzt und heiß filtriert.

Der Niederschlag bestand, wie leicht zu konstatieren war, aus reinem palmitinsäuren Barium.

Die Mutterlauge wurde konzentriert. Nach dem Erkalten wurden schöne Blättchen erhalten, die nach vorhergehender Reinigung in Salzsäure gelöst wurden. Die trübe Flüssigkeit wurde nunmehr mit Äther ausgeschüttelt, der eine krystallinisch erstarrende Säure vom Schmelzpunkt 26 bis 28° hinterließ.

Der namentlich in der Hitze hervortretende charakteristische Geruch der Säure sowie derjenige ihres mittels Schwefelsäure und Alkohol dargestellten Äthylesters, der Schmelzpunkt und das Verhalten der Salze ließen mit Bestimmtheit das Vorliegen von Caprinsäure vermuten.

Unter dem Mikroskop zeigte die Säure, ebenso wie reine Caprinsäure, große, übereinandergeschobene, rhombische Tafeln.

Auch das Bariumsalz, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte dasselbe mikroskopische Bild wie das gleichermaßen dargestellte Salz der Vergleichssubstanz.

Endlich schmolz ein Gemisch unserer Säure mit einem bei 31° schmelzenden Präparat von Caprinsäure bei 29 bis 31°.

Es ist damit das Vorhandensein von Caprinsäure, in allerdings geringer Menge, im Kaffeebohnenöl nachgewiesen. Caprinsäure ist bereits wiederholt, so im Fette des Fieberbusches (*Lindera Benzoin*)<sup>1</sup> und im Kokosnußöl aufgefunden worden. Als Kaliumsalz wird sie im Wollfett, als Glycerid in der Kuh- und Ziegenbutter beobachtet.

Die Säure vom Schmelzpunkt 57° ließ sich weder durch Umkrystallisieren noch durch partielles Fällen mit Lithiumacetat weiter zerlegen. Sie lieferte einen Methylester, der bei 30° schmilzt. Das Magnesiumsalz schmilzt bei 137 bis 142° und läßt sich aus Alkohol krystallisieren.

Die Titration ergab die nachfolgenden Zahlen:

0·5771 g verbrauchten zur Neutralisation 17·4 cm<sup>3</sup> Lauge. Index 0·12002.

|                        |       |
|------------------------|-------|
| Säurezahl.....         | 203·1 |
| Molekulargewicht ..... | 276·4 |

Diese Daten führen zur Formel C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>COOH, welche verlangt:

|                        |       |
|------------------------|-------|
| Säurezahl.....         | 207·7 |
| Molekulargewicht ..... | 270·2 |

Säuren vom angegebenen Schmelzpunkt und der gleichen Formel sind schon wiederholt beobachtet worden, aber seit den Zeiten der alten »Margarinsäure« herrscht gegen alle Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl, soweit es sich auf die Konstatierung derselben in Naturprodukten handelt, ein gewisses Mißtrauen.

So hat man auch der zuerst von Gérard<sup>2</sup> im Fette von *Datura Stramonium* aufgefundenen und Daturinsäure genannten Säure, die dann auch Nördlinger<sup>3</sup> unter den festen

<sup>1</sup> Caspari, Am., 27, 291 (1902).

<sup>2</sup> C. r., 111, 305 (1890).

<sup>3</sup> Z. angew., 1892, 110.

Fetten des Palmöls, Stange und Holde im Olivenöl,<sup>1</sup> Kreis und Hafner<sup>2</sup> im Schweinefett angetroffen haben, die Existenz abgesprochen.<sup>3</sup>

Neuerdings gibt übrigens wieder Serger<sup>4</sup> an, sie im Extractum Tanacetii, dem Extrakte der Blüten des Rainfarns, aufgefunden zu haben.

Unsere Säure war, wie jene Nördlinger's, in kaltem Alkohol leichter löslich als Palmitinsäure, das Lithiumsalz dagegen ist, wie aus Vorstehendem hervorgeht, viel schwerer löslich. Sie krystallisiert in langen, feinen, meist strahlig gruppierten Nadeln.

Um uns von der Einheitlichkeit und Individualität der Daturinsäure zu überzeugen, haben wir noch ihren Mischungsschmelzpunkt mit einem Stearin-Palmitinsäuregemisch und einem Carnauba-Palmitinsäuregemisch, die wir auf den gleichen Schmelzpunkt (57°) gebracht hatten, bestimmt. In beiden Fällen wurde der Schmelzpunkt sehr bedeutend (um zirka 9°) herabgedrückt.

Die Daturinsäure ist im Kaffeebohnenöl nur in kleiner Menge, 1 bis 1½%, vorhanden.

Es wurden nun die Mutterlaugen von der Reinigung der Carnaubasäure, ganz ebenso, wie weiter oben angegeben ist, fraktioniert; dabei konnten nur Carnauba- und Palmitinsäure gefunden werden. Von Stearinsäure, nach der hier wie während der ganzen Untersuchung aufs eifrigste gefahndet wurde, ließ sich keine Spur finden.

### **Verarbeitung der Hauptfraktion II der Lithiumsalze.**

Da mit Bestimmtheit anzunehmen war, daß in dieser Fraktion ein Gemisch gesättigter und ungesättigter Säuren vorliege, wurden verschiedene Versuche gemacht, um die diversen hierfür bekannten Verfahren auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen.

Als beste hat sich hierbei die Methode von Farnsteiner<sup>5</sup> erwiesen, welche eine Modifikation der alten Varrentrapp'schen

<sup>1</sup> B., 34, 2402 (1901).

<sup>2</sup> B., 36, 2770 (1903).

<sup>3</sup> Holde, B., 33, 1247 (1905).

<sup>4</sup> Dissert. Jena 1909, 43.

<sup>5</sup> Zeitschr. f. Unters. Nahr. Genußm., 1898, 390.

Trennungsmethode darstellt, bei der an Stelle von Äther, respektive nach Twitschel Petroläther, Benzol als Lösungsmittel für die Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren Anwendung findet.

Die Lithiumsalze der Fraktion II wurden also in der Mutterlauge vom Umkrystallisieren der ersten Fraktion gelöst und durch Fällen mit Bleiacetat in die Salze verwandelt. Letztere wurden in einem Kolben im Kohlendioxydstrome getrocknet und dann mit Benzol ausgekocht. Es ist dabei nicht notwendig und auch nicht empfehlenswert, so viel Benzol zu nehmen, daß in der Hitze alles in Lösung geht, man nimmt vielmehr nur so viel Lösungsmittel, daß die an der Gefäßwand zuerst angeschmolzenen klebrigen Bleisalze pulverig werden, und läßt dann über Nacht die gelösten gesättigten Bleisalze wieder auskrystallisieren. Je tiefer dabei die Temperatur gehalten wird, desto vollständiger ist natürlich die Fällung. Wir haben die Temperatur stets unter  $10^{\circ}$  gehalten.

Die Filtration bietet gar keine Schwierigkeiten. Der Rückstand wird in ganz gleicher Weise nochmals mit siedendem Benzol behandelt usf.

Die ungelöst gebliebenen Bleisalze wurden nunmehr mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Wasser umgeschmolzen. Dann wurde unter Tierkohlezusatz aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt blieb sehr bald bei  $62^{\circ}$  konstant und das Verhalten der in prächtigen Blättchen krystallisierenden Substanz ließ es zweifellos erscheinen, daß hier reine Palmitinsäure vorlag. Ein Mischungsschmelzpunkt und die Titration erhärteten diese Diagnose.

1·2491 g neutralisierten  $40\cdot8\text{ cm}^3$  Lauge. Index:  $0\cdot12002$ .

|                        | Gefunden | Berechnet |
|------------------------|----------|-----------|
| Säurezahl . . . . .    | 220·2    | 219·1     |
| Molekulargewicht . . . | 255·5    | 256·2     |

Die gesättigten Anteile dieser Fraktion bestehen demnach ausschließlich aus Palmitinsäure.

Die ungesättigten Säuren wurden aus der benzolischen Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Benzollösung wurde bis zum Verschwinden

der Chlorreaktion ausgewaschen, filtriert und das Benzol im Kohlendioxydstrom abdestilliert. Die zurückbleibenden flüssigen Fettsäuren erwiesen sich als mit den Säuren der Fraktion III identisch und wurden daher wie die letzteren verarbeitet.

### Untersuchung der ungesättigten Säuren (Fraktion III).

Um zunächst einen Einblick in die Zusammensetzung dieses Anteiles zu gewinnen, haben wir die Elaidinprobe vorgenommen.

5 g der Säuren wurden mit 5  $cm^3$  25prozentiger Salpetersäure und 0.5 g Kupfer zusammengebracht und in einem Becherglas durch fließendes Wasser gekühlt. Ein gleicher Versuch wurde mit reiner Ölsäure, ein dritter mit dem unzerlegten Kaffeebohnenöl angesetzt.

Nach dreistündigem Stehen war die Ölsäure vollkommen hart und fest geworden, die beiden anderen Proben dagegen hatten sich bloß in dünnteigige Massen verwandelt. Daraus darf man den Schluß ziehen, daß nur wenig an Säuren der Ölsäurereihe in dem Bohnenöl enthalten sein könne.

Mit einem weiteren Teile der Fettsäuren wurde die sogenannte Hexabromidprobe auf Säuren der Linolensäurereihe ausgeführt. Die Probe verlief negativ — somit sind auch Säuren mit mehr als zwei Doppelbindungen nicht vorhanden.

Die ungesättigten Säuren als solche zu isolieren, wäre in unserem Falle außerordentlich schwierig gewesen; wir haben deshalb leicht erkennbare und charakteristische Derivate derselben dargestellt, und zwar die korrespondierenden gesättigten Oxyssäuren und die gesättigten Bromfettsäuren.

### Oxydation der ungesättigten Säuren.

Je 100 g der flüssigen Säuren wurden in überschüssiger Kalilauge gelöst, die Lösung auf 6 l verdünnt und in der Kälte 4300 bis 4500  $cm^3$  einer kalten zweiprozentigen Permanganatlösung so lange zufließen gelassen, bis die anfänglich sofort eintretende Entfärbung langsamer zu werden beginnt.

Den ausgeschiedenen Braunstein muß man nun zur Auflösung bringen, was uns, besser als mit Oxalsäure und



Schwefelsäure, so gelang, daß wir in die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit die notwendige Menge festen, gepulverten Bisulfits eintrugen.

Die so isolierten, rein weißen Oxysäuren wurden abfiltriert. Sie bildeten eine leicht zu trocknende, pulverige Masse. Im Extraktionsapparate mit Äther behandelt, gaben sie an die ersten Auszüge geringe Mengen unveränderten Ausgangsmaterials ab. Die weiteren Auszüge wurden für sich eingedampft. In ihnen war die Dioxystearinsäure zu suchen, die aus ursprünglich vorhandener Ölsäure sich gebildet haben mußte. Das Rohprodukt wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es den konstanten Schmelzpunkt  $134^{\circ}$  annahm. Für die Dioxystearinsäure werden die Schmelzpunkte  $136^{\circ}$  (Saytzeff),  $134^{\circ}$  (Albitzky),  $132$  bis  $133^{\circ}$  (Lewkowitsch) und  $131.5$  bis  $132^{\circ}$  (Le Sueur) angeführt. Hazura beschreibt die Krystallform dieser Säure sehr eingehend und benutzte sie auch als Identifizierungsmittel. Die schönsten Krystalle erhielten wir durch Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol: rhombische Blättchen mit zum Teil abgestumpften Ecken; genau die Form, die auch Hazura beschreibt.

Die Menge der Dioxystearinsäure, die wir erhalten haben, war sehr gering.

Den Rückstand, der an Äther nichts mehr abgab, nach der Vorschrift Hazura's mittels Wasser in Lösung zu bringen, ist unzweckmäßig und zeitraubend, denn die Sativinsäure, welche die Hauptmasse dieses Produktes ausmacht, ist in Wasser sehr schwer löslich.

Man arbeitet besser mit 30prozentigem Alkohol, der beim Erkalten reichliche Mengen eines schwach gelbstichigen Krystallpulvers ausfallen ließ. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig, Alkohol verschiedener Verdünnungsgrade und Wasser konnte der Schmelzpunkt nicht über  $158$  bis  $160^{\circ}$  gebracht werden.

Da mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß der Säure noch Produkte einer weitergehenden Oxydation (Azelainsäure) beigemischt seien, wurde die Säure mit Kalilauge neutralisiert und durch Fällen mit Bariumchloridlösung daraus das Bariumsalz bereitet, das in Wasser unlöslich ist.

Durch Auskochen mußten eventuell beigemengte fettsaure Salze sich entfernen lassen. Die schließlich regenerierte Säure schmolz aber wieder bei 158 bis 160°, es war also auf diese Weise keine Reinigung erzielt worden, oder, was vielleicht richtiger ist, die von uns erhaltene Sativinsäure bildete eine niedrig schmelzende Modifikation.

Nach Lewkowitsch<sup>1</sup> scheinen ja mehrere Modifikationen dieser Säure zu existieren, was erklärt, warum der Schmelzpunkt der Substanz so verschieden<sup>2</sup> angegeben wird.

Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform stimmten übrigens mit den Angaben von Hazura überein (aus Wasser mikroskopische Nadeln oder Prismen mit aufgesetzten kurzen Pyramiden).

Auch die Titration ergab den für eine Säure der Formel  $C_{17}H_{21}O_4COOH$  berechneten Wert:

1·2118 g neutralisierten 28·8 cm<sup>3</sup> Lauge. Index 0·12002.

|                      | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{17}H_{21}O_4COOH$ |
|----------------------|----------|--|
| Säurezahl.....       | 160·3    | 161·2                                  |
| Molekulargewicht ... | 350·0    | 348·2                                  |

Die aus dem Bariumsalz regenerierte Säure war nach dem Umkrystallisieren aus 30prozentigem Alkohol vollkommen farblos und aschefrei.

Aus dem Filtrate der Dioxystearinsäure und der Sativinsäure konnte nur noch eine geringe Menge einer in Äther vollkommen löslichen, amorphen, braunen Substanz gewonnen werden, die sicher keine Linusinsäure enthielt. Somit ist der Ausfall der Hexabromidprobe bestätigt.

### Bromierung der ungesättigten Fettsäuren.

Obwohl schon durch die Auffindung der Dioxystearinsäure und der Sativinsäure die ursprüngliche Anwesenheit von (wenig) Ölsäure und (sehr viel) Linolsäure im Kaffeebohnenöl

<sup>1</sup> Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, 1905, I, 140.

<sup>2</sup> Zwischen 152 und 174°.

erwiesen war, führten wir doch noch zur Bestätigung unserer Beobachtungen die Bromierung des ungesättigten Anteiles der Fettsäuren durch.

Je 30 g der Säuren wurden in Eisessig gelöst, auf nahezu 0° abgekühlt und mit kalter Brom-Eisessiglösung, die 35 g Brom enthielt, versetzt. Es trat die Abscheidung einer geringen kohligen Masse ein und etwas Bromwasserstoff wurde entwickelt. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wurde in heißes Wasser gegossen, der schmierige, dunkle Niederschlag abgesaugt, gewaschen und mit Alkohol ausgekocht, der bis auf geringe unschmelzbare, kohlige Massen alles aufnahm. Die alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt und konzentriert. Beim Erkalten schied sich eine gelblich gefärbte Substanz ab, deren ursprünglich bei 103° liegender Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Eisessig, Benzol und Aceton und zweimaliges Auskochen mit Petroläther auf 112 bis 113° stieg. Der Schmelzpunkt der Tetrabromstearinsäure wird zu 113 bis 114° angegeben. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Substanz stimmen ebenfalls vollkommen mit den entsprechenden Literaturangaben überein.

Analyse:

0·1188 g lieferten 0·1505 g AgBr.

In 100 Teilen:

|         | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{18}H_{32}O_2Br_4$ |
|---------|----------|--|
| Br..... | 53·8     | 53·3                                   |

Titration:

1·0789 g neutralisierten 14·75 cm<sup>3</sup> Lauge. Index 0·12002.

|                    | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{18}H_{32}O_2Br_4$ |
|--------------------|----------|--|
| Säurezahl.....     | 93·1     | 93·6                                   |
| Molekulargewicht . | 609·0    | 600·0                                  |

Aus den Mutterlaugen von der Tetrabromstearinsäure wurde ein bromhaltiges Öl isoliert, das sich nicht unzersetzt destillieren ließ. Seine Menge war sehr gering. Offenbar lag hier die der Ölsäure entsprechende Dibromstearinsäure vor.

Das Kaffeebohnenöl enthält zirka 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> gesättigter Säuren, deren relative Mengen ungefähr die folgenden sind:

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Carnaubasäure . . . . . | 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>                                  |
| Daturinsäure . . . . .  | 1 bis 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| Palmitinsäure . . . . . | 25 bis 28 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>                           |
| Caprinsäure . . . . .   | 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>0</sup> / <sub>0</sub>       |

Die ungesättigten Säuren sind:

|                      |                                  |
|----------------------|----------------------------------|
| Ölsäure . . . . .    | 2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>    |
| und                  |                                  |
| Linolsäure . . . . . | 50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . |

## II. Über das Kaffeewachs.

Wie schon aus den älteren Untersuchungen hervorgeht und wie dies auch unsere Bestimmung des »Unverseifbaren« in einem Kaffeeöl aus Bohnen, die noch alle Bestandteile enthielten, beweist, ist im Petroläther-, Äther- oder Benzolextrakt der Bohnen außer dem fetten Öle noch ein höher schmelzendes Produkt von wachsartiger Konsistenz vorhanden.

Diese Substanz ist an der Oberfläche der Samen angereichert, vielleicht nur in den äußersten Zellschichten, oder als dünner Überzug der Bohnen.

Bei der Darstellung des coffeinfreien Kaffees wird diese Substanz als Nebenprodukt gewonnen und ist uns durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Direktors der Kaffeehandels-gesellschaft »Hag« in Bremen, Herrn Dr. Karl Wimmer, dem wir dafür zu bestem Danke verpflichtet sind, in großen Quantitäten zur Verfügung gestellt worden.

Das rohe »Kaffeewachs« bildet eine deutlich nach Caprinsäure riechende, ziemlich harte Masse, die sich unschwer pulvern läßt und an Petroläther ungefähr die Hälfte seines Gewichtes (54<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) an einem fetten Öl abgibt, das sich als vollkommen identisch mit dem eigentlichen Kaffeebohnenöl erwies.

Der in Petroläther fast unlösliche Rest bildet ein lichtbraunes, geschmack- und geruchloses Pulver. Da es stickstoffhältig war und zu vermuten stand, daß es noch Coffein enthalte,

wurde es energisch mit Wasserdampf behandelt und noch dreimal in Eisessig gelöst, aus dem es beim Erkalten wieder als amorphes Pulver ausgeschieden wurde. Der wässrige Extrakt lieferte eine krystallinische Substanz, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Tierkohlezusatz den Schmelzpunkt  $232^{\circ}$  zeigte und durch den Mischungsschmelzpunkt und die bekannten qualitativen Reaktionen mit Coffein als solches identifiziert werden konnte.

Das Kaffeewachs erwies sich nunmehr als stickstofffrei. Es wird von Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig in der Hitze leicht, etwas schwerer von Äther gelöst; in Ligroin ist es außerordentlich schwer löslich; aber aus keinem dieser, noch aus anderen versuchsweise angewendeten Lösungsmitteln war es krystallisiert zu erhalten.

Geschmolzen färbt es sich schwarz und läßt sich dann in lange, glänzende Fäden ausziehen. Es liefert sehr schön die sogenannten Phytostearinreaktionen. Außerdem zeigt es eine schöne Farbenreaktion (violettrot) beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure, die auch recht empfindlich ist, wenn auch nicht so sehr wie die oben angegebenen.

Reaktionsfähige Atomgruppen ließen sich in der vollkommen neutral reagierenden Substanz nicht nachweisen.

### Oxydation des Kaffeewachses.

100 g des Produktes wurden fein gepulvert und gesiebt, hierauf so lange mit Wasser verrieben, bis vollkommene Benetzung eingetreten war. Dann wurden 100 g Ätzkali zugesetzt und am Wasserbade unter allmählichem Zusatze von 500  $cm^3$  Wasser eine halbe Stunde lang erwärmt. Dieses etwas umständliche Verfahren ist unbedingt notwendig, denn wenn man das Produkt weniger fein verteilt, so tritt beim Erwärmen mit Kali nur ein Schmelzen ein, die Masse klebt zusammen, schwimmt auf und wird von der Lauge nicht mehr angegriffen.

Bei gut geleiteter Operation bildet sich eine stark schäumende Emulsion, die beim Erkalten gelatiniert. Diese Emulsion wurde nun mit 5 l heißen Wassers verdünnt und so lange vierprozentige Permanganatlösung zufließen gelassen,

als diese momentan entfärbt wird. Es sind hierzu 325 g Permanganat notwendig.

Die Oxydation geht unter starkem Schäumen vor sich. Man läßt dann erkalten und saugt den Braunstein ab.

Das auf 3 l konzentrierte Filtrat wurde angesäuert und die ausgeschiedenen Säuren über der wässrigen Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die sehr spröde, braun gefärbte Ausscheidung getrocknet und im Extraktionsapparate mit Äther ausgekocht. Es ging eine sehr beträchtliche Menge in Lösung und der Äther hinterließ nach dem Abdampfen eine schwach gelb gefärbte, krystallinische Substanz, die über das Lithiumsalz, Chlorid und Methylester gereinigt wurde. Vor dieser Reinigung nur einmal aus Eisessig umkrystallisiert, zeigte die Säure den Schmelzpunkt  $76^{\circ}$ , nach der Reinigung unerwarteterweise den etwas niedrigeren von  $74^{\circ}$ . Dieser Schmelzpunkt sowie jener des Esters und die Eigenschaften der Säure sowohl wie ihrer Derivate wiesen auf das Vorliegen von Carnaubasäure hin, als welche die Substanz denn auch durch den Mischungsschmelzpunkt und die Titration erwiesen wurde.

1.7178 g neutralisierten 35.1 cm<sup>3</sup> Lauge. Index: 0.12002.

|                    | Gefunden | Berechnet für<br>C <sub>23</sub> H <sub>47</sub> COOH |
|--------------------|----------|---|
| Säurezahl. . . . . | 153.3    | 152.4   |
| Molekulargewicht . | 366.0    | 368.4   |

Der Rückstand von der Ätherextraktion war leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, ließ sich aber nicht krystallinisch erhalten.

Im Filtrate von diesen beiden Säuren konnten nur niedrige Fettsäuren (Buttersäure usw.), die wohl als Spaltungsprodukte der Carnaubasäure gelten dürfen und daher kein weiteres Interesse beanspruchen, aufgefunden werden.

Der Braunstein wurde in schwefliger Säure gelöst. Er hinterließ eine geringe Menge einer weißlichen, leicht schmelzenden Substanz von Alkoholcharakter, die mit Wasserdämpfen flüchtig war, aber nicht in zur näheren Charakterisierung genügender Menge erhalten wurde.

Auch bei der nunmehr ausgeführten Oxydation mit Salpetersäure und mit Natronkalk wurden keine anderen identifizierbaren Spaltungsprodukte außer der Carnaubasäure erhalten.

### Verseifung des Kaffeewachses.

Hatte auch das Erhitzen mit Natronkalk keinen krystallisierbaren zweiten Bestandteil ergeben, so war doch dabei neben der Carnaubasäure als Hauptreaktionsprodukt eine Substanz vom Charakter einer »Harzsäure« entstanden, so daß sich die Vermutung aufdrängen mußte, daß das »unverseifbare« Kaffeewachs entweder als Carnaubasäureester eines Harzalkohols oder als Harzsäureester des Carnaubylalkohols aufzufassen sei.

Nachdem zahlreiche, systematisch durchgeführte Verseifungsversuche gezeigt hatten, daß die Substanz durch wässrige Laugen nur äußerst schwer angegriffen wird, während sie in Berührung mit Mineralsäure vollkommen verkohlt, wurde endlich durch Erhitzen mit alkoholischer Lauge unter Druck eine befriedigende Aufschließung erzielt.

100 g Kaffeewachs wurden in 1 l Alkohol gelöst und eine sehr konzentrierte wässrige Ätzkalilösung hinzugefügt, die 150 g Kalihydrat enthielt. Nach achtstündigem Erhitzen im Autoklaven auf 150 bis 170° wurde in der bereits beschriebenen Weise die Aufarbeitung vorgenommen. Dabei wurden nahezu 50% Carnaubasäure, geringe Mengen von Zersetzungsprodukten und ein in Kali löslicher Körper als zweites Spaltungsprodukt erhalten.

Die Carnaubasäure ist also als solche und nicht als Alkohol in dem Wachsmoleküle vorgebildet. Der zweite Bestandteil dieser esterartigen Verbindung konnte bis jetzt, da er nicht krystallisiert zu erhalten war, nicht in einer zur Analyse genügend reinen Form erhalten werden, doch läßt sich auch so schon einiges zu seiner Charakterisierung anführen.

Was zunächst den Nachweis der Hydroxylgruppe in der Substanz anbelangt, so ist derselbe durch ihre Leichtlöslichkeit in Ammoniak und wässriger Lauge sowie durch die Darstellbarkeit einer Benzoylverbindung erbracht.

Zur Benzoylierung wurde die Methode von Schotten-Baumann benutzt. Das erhaltene, nunmehr in Alkalien unlösliche Produkt bildet ein braunes, amorphes Pulver. Während die ursprüngliche Substanz leicht in Alkohol und schwer in Chloroform und Benzol löslich war, zeigte das Benzoylderivat gerade das umgekehrte Verhalten. Die später zu erwähnenden Gerbstoffreaktionen waren auch nicht mehr zu konstatieren.

Zum Nachweis des Benzoylrestes wurde, nachdem wiederholt mit Alkohol und noch dreimal mit Petroläther ausgekocht worden war, um sicher alle anhaftende Benzoesäure zu entfernen, ein Teil der Probe mit konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol digeriert und nach dem Eingießen in Wasser der entstandene Benzoesäureester nachgewiesen, der Rest wurde mit methylalkoholischer Lauge verseift. Nach dreistündigem Kochen am Rückflußkühler wurde der Alkohol verdampft und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure die abgespaltene Säure mit Wasserdampf übergetrieben, das alkalisch gemachte Filtrat eingeengt, angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand sublimiert. Er erwies sich als reine Benzoesäure.

Löst man den hydroxylhaltigen Körper in Lauge und setzt festes Alkali zu, so fällt die dunkelgefärbte Kaliumverbindung fast vollständig aus. Sie ist in Wasser klar löslich, läßt sich nicht entfärben und nicht krystallisieren. Durch Zusatz von Säuren wird die ursprüngliche Substanz regeneriert. Diese zeigt nun nachfolgende Reaktionen. Mit wässrigem Eisenchlorid erhält man einen braunschwarzen Niederschlag. Die sehr verdünnte (alkoholische) Lösung liefert mit alkoholischer Eisenchloridlösung anfänglich eine gelbgrüne Färbung, dann ebenfalls einen braunen Niederschlag. Mit Kaliumbichromat erhält man eine braungelbe Fällung, mit Bleiacetat einen graubraunen Niederschlag. Die wenig gefärbte, stark verdünnte alkoholische Lösung färbt sich beim Versetzen mit Kali dunkel. Beim Schütteln mit Luft nimmt die Intensität dieser Färbung zu.

Alle diese Reaktionen sind auch für die Gerbstoffe charakteristisch. Bedenkt man noch die übrigen Eigenschaften der Substanz: Unfähigkeit zu krystallisieren, unscharfer Schmelzpunkt, Unlöslichkeit des Kaliumsalzes in Lauge, Fähigkeit des



Esters, im geschmolzenen Zustande sich zu glänzenden Fäden ausziehen zu lassen und Schwerverseifbarkeit dieses Esters, so wird man in der Substanz einen Vertreter der von Tschirch als Tannole bezeichneten Harzalkohole erkennen und das Kaffeewachs wird als Ester dieses Tannols, als Tannolresin zu bezeichnen sein.

Die schon weiter oben erwähnte Phytostearinreaktion und die Reaktion mit alkoholischer Salzsäure zeigt das Tannol auch. Es ist uns nicht bekannt, ob solche Färbungen auch sonst bei Tannolen beobachtet werden; im entgegenstehenden Falle wäre anzunehmen, daß eine nicht isolierte Verunreinigung der Träger dieser Reaktionen sei.

Während die Säurekomponente der meisten Tannolresine der aromatischen Reihe angehört, liegt im Kaffeewachs ein Fettsäureester vor; ein »Aliphatoresin«, am ehesten dem Schellackharze zu vergleichen, dessen Komponente, die Aleuritinsäure, eine Dioxytridekylsäure ist.

---