Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.

Ueber die unverseifbaren Bestandteile des Japantalges.

Von H. Matthes und W. Heintz.

(Eingegangen den 2. XII. 1909.)

Die unverseifbaren Bestandteile des Japantalges sind bisher noch nicht eingehend untersucht worden. Man beschränkte sich auf die Feststellung des Prozentgehaltes. Dieser wurde von Allen und Thomson zu 1,14, von Harris zu 1,1, von Geitel und vander Want zu 1,48—1,63 und von Ulzer zu 1,31 ermittelt. Wir fanden 0,68% nach zweimaliger Verseifung.

Der geringe Gehalt und wohl auch das amorphe, salbenartige Aussehen des Unverseifbaren mag der Grund gewesen sein, daß bisher eine eingehendere Untersuchung unterblieben ist. In der Tat bereitete auch die Zerlegung in Einzelbestandteile große Schwierigkeiten.

Wir zerlegten das Unverseifbare des Japantalges in folgende Körper:

1. ca. 60% ungesättigte, sauerstoffhaltige, flüssige Produkte.
2. Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$. Schmp. 88° .
3. Phytosterin mit einer Doppelbindung. Schmp. 139° .
4. Cerylalkohol. Schmp. 79° .
5. Gesättigter Alkohol vom Schmelzpunkt 65° , wahrscheinlich $C_{19}H_{40}O$.

Experimenteller Teil.

Zur Verarbeitung gelangten 9,5 kg Japantalg, bezogen von der Firma E. Merck in Darmstadt. Der Japantalg war von gelblich-weißer Farbe, zeigte einen muscheligen krystallinischen Bruch, leicht löslich in Aether, Benzol und Petroläther, dagegen unlöslich in kaltem absoluten Alkohol. In diesem löste er sich beim Erwärmen und schied sich beim Erkalten wieder als körnige, krystallinische Masse ab.

Die Bestimmung der Konstanten hatte folgendes Ergebnis:

Spezifisches Gewicht	1,0032
Schmelzpunkt	53—53,5°
Säurezahl	17,8
Esterzahl	193,0
Verseifungszahl	210,8
Jodzahl	10,6
Reichert-Meißlsche Zahl	3,1
Hehnerzahl	89,0

Die Hehnerzahl wurde ohne Berücksichtigung des Unverseifbaren bestimmt.

Je 500 g Japantalg wurden mit 1 kg alkoholischer Kalilauge (200 g KOH in 1 l 70%igem Alkohol) eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die klare Seifenlösung, welche stark braun gefärbt war und schwach nach Oenanthol roch, wurde mit 3 kg Wasser verdünnt, mit Aether gesättigt und im Hagemann'schen Extraktionsapparat 10 Stunden lang mit Aether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Aethers der gesammelten Auszüge wurde der Rückstand nochmals mit 500 g obiger Kalilauge verseift und in der oben beschriebenen Weise mit Aether extrahiert. Die Aetherauszüge des nunmehr zweimal verseiften Japantalges wurden zur Entfernung der mitgerissenen Seifeteilchen vielfach mit Wasser gewaschen und der Aether alsdann abdestilliert. Aus 9,5 kg Japantalg wurden so 65 g unverseifbare Anteile = 0,68% als gelbbraune, eigenartig riechende, salbenartige Masse gewonnen.

Die Jodzahl nach v. Hübl betrug nach 24 Stunden = 36,25.

Phytosterinreaktionen.

Salkowski-Hesse: Chloroform rot; Schwefelsäure stark grüne Fluoreszenz.

Hirschsohn: schwach rosa, später rot, nach 24 Stunden rotbraun.

Liebermann-Burchard: rotbraun, dann dunkel grün.

Udranski: rotbraun, blau, grün.

Trennung des Unverseifbaren.

Um das Unverseifbare in einen festen und einen flüssigen Teil zu zerlegen, wurde es mit wenig gekühltem Petroläther (Sdp. 50°) in der Kälte durchgeknetet; die unlöslichen Teile wurden abgesaugt und mit kaltem Petroläther nachgewaschen. Die feste,

fast geruchlose, grauweiße Masse schmolz bei ca. 80°. Ausbeute ca. 9 g. Der Petrolätherauszug war stark gelbbraun gefärbt und enthielt, wie später gezeigt werden soll, neben noch geringen Mengen an festen Stoffen in der Hauptsache ein flüssiges Produkt.

Die feste Masse wurde durch Erwärmen in wenig Chloroform gelöst. Beim Erkalten schied sich eine weiße, körnige Krystallmasse aus, die abgesaugt und nachgewaschen bei ca. 88° schmolz. Die Verbindung wurde als Melissylalkohol erkannt. Der in kaltem Chloroform lösliche Teil schmolz zwischen 70—72° und gab keine Phytosterinreaktion; Phytosterin war also, entgegen den bisherigen Erfahrungen, in dem öligen Teil in Lösung geblieben. Dieser besaß eine Jodzahl von 21,2 und gab die Salkowski-Hesse'sche Phytosterinreaktion; beim längeren Stehen in Kältemischung schieden sich wiederum feste Körper aus. Die Substanz wurde nochmals mit wenig Petroläther (Sdp. 50°) durchgerührt und längere Zeit in Kältemischung gestellt. Im Eistrichter wurden die ausgeschiedenen Flocken abgesaugt; so wurde nach dem Auswaschen mit Petroläther eine weiße salbenartige Masse vom Schmelzpunkt 66° erhalten, welche die Salkowski-Hesse'sche Reaktion nicht gab.

Aus dem öligen in Petroläther gelösten Teil schieden sich nach Verdunstung des Lösungsmittels beim Stehen in Kältemischung weitere feste Anteile aus. Der gesamte Petrolätherrückstand wurde mit wenig kaltem absoluten Alkohol angerührt und auf diese Weise ein bei 65° schmelzender Körper erhalten, welcher Phytosterinreaktion nicht zeigte.

Das alkoholische Filtrat wurde nunmehr einige Wochen lang in den Eisschrank gestellt; zunächst entstand ein geringer flockiger Niederschlag, nach Verlauf von mehreren Wochen waren schöne, derbe, weiße Krystalle ausgefallen. Der flockige Niederschlag wurde durch Abschlemmen entfernt, die Krystalle abgesaugt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen. Die Substanz gab die für das Phytosterin charakteristische Salkowski-Hesse'sche Farbenreaktion und schmolz bei 135°. Ausbeute ca. 0,7 g.

Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge und Einstellen derselben in eine Kältemischung konnte, nach dem Impfen der Lösung mit einem bei 135° schmelzenden Krystall, noch ein klein krystallinischer, fast weißer Körper gewonnen werden, der bei ca. 120° schmolz und ebenfalls die Phytosterinreaktion zeigte.

Myricylalkohol (Melissylalkohol).

Der in kaltem Chloroform unlösliche, bei ca. 88° schmelzende Körper wurde wiederholt aus Aether umkrystallisiert und als Melissylalkohol erkannt. Er zeigte vollkommen die Eigenschaften desselben, krystallisierte aus Aether in weißen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 88° und war in absolutem Alkohol, Petroläther, Aether und Chloroform in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löslich. Die Ausbeute betrug ca. 5 g.

Die Verbrennung der bei 105° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

1. 0,1372 g Substanz gaben 0,4112 g CO_2 und 0,1748 g H_2O .
2. 0,1104 g Substanz gaben 0,3318 g CO_2 und 0,1394 g H_2O .

Myricylalkohol:

Berechnet	Gefunden:	
für $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$:	1.	2.
C = 82,10	81,74	81,97%
H = 14,25	14,25	14,13%

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Benzol als Lösungsmittel zu 432,5 bestimmt. Berechnet: 438,5.

Zur weiteren Identifizierung wurde das **Acetat** hergestellt. Schmp. 75° .

0,1464 g Substanz gaben 0,4283 g CO_2 und 0,1768 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_2$:	Gefunden:
C = 79,93	79,79%
H = 13,42	13,51%

Den Essigsäureester des Myricylalkohols haben **Benedikt-Ulzer**¹⁾ aus einem bei $85,5^{\circ}$ schmelzenden Alkohol gewonnen; sie geben als Schmelzpunkt 70° an. **Gascard**²⁾ findet 73° , während **H. Matthes** und **H. Sander**³⁾ ebenfalls 75° als Schmelzpunkt des Melissylacetats angeben.

Phytosterin.

Die Reingewinnung des Phytosterins war recht schwierig. Während nach den bisherigen Erfahrungen das Phytosterin, welches in kaltem Petrolbenzin unlöslich ist, durch Ausfrieren aus der Lösung von den öligen Teilen getrennt werden konnte, wurde in

¹⁾ Wiener Monatshefte für Chemie 9, 581.

²⁾ Bull. de la Soc. Chim. (3), 11, 186.

³⁾ Arch. d. Pharm. 246. Bd., 1908, 165—177.

diesem Fall das nur in sehr geringen Mengen vorhandene Phytosterin von dem flüssigen unverseifbaren Anteil völlig in Lösung gehalten. Wie schon erwähnt, wurden aus der alkoholischen Lösung des flüssigen Teils nach wochenlangem Stehen Krystalle vom Schmelzpunkt 135° gewonnen, welche die Salkowski-Hesse'sche Phytosterinreaktion gaben. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden weiße, sternförmig angeordnete Nadeln erhalten, die konstant bei 139° schmolzen.

Ebenso konnte aus dem bei 120° schmelzenden Körper Phytosterin von derselben Krystallform und gleichem Schmelzpunkt isoliert werden. Gesamtausbeute an Phytosterin 1 g.

Verbrennung der lufttrockenen Substanz.

1. 0,1007 g Substanz gaben 0,2990 g CO_2 und 0,1073 g H_2O .
2. 0,1327 g Substanz gaben 0,3922 g CO_2 und 0,1395 g H_2O .

Berechnet	Gefunden:	
für $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$:	1.	2.
C = 80,53	80,98	80,61%
H = 11,52	11,92	11,76%

Die spezifische Drehung des Phytosterins wurde zu $-22,11^{\circ}$ ermittelt, sie ist ungefähr gleich hoch wie bei dem Baumwollsamenenölyphytosterin $-23,14$.

Die Jodzahl nach von Hübl betrug 61,81, daraus geht hervor, daß das Japantalg-Phytosterin nur ein Dibromid zu bilden vermag.

Phytosterinreaktionen.

Salkowski-Hesse: Chloroform erst gelbrot, dann kirschrot; Schwefelsäure starke, grüne Fluoreszenz.

Hirschsohn: rot, blaviolett, rotbraun

Liebermann-Burchard: rosa, violett, blau, grün.

Tschugaeff: eosinrot.

Udranski: rot, violett, grün, blau.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Acetat (Schmp. 126°) und das Propionat (Schmp. 114°) dargestellt.

Cerylalkohol.

Die bei 65° und 66° schmelzenden Körper wurden vereint und aus absolutem Alkohol so lange krystallisiert, bis ein in feinen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 79° erhalten war. Die Verbindung nahm kein Jod auf und gab keine Phytosterinreaktion. Ausbeute: 0,3 g.

0,1148 g Substanz gaben 0,3490 g CO₂ und 0,1461 g H₂O.

Berechnet		Gefunden:
für C ₂₆ H ₅₄ O:	für C ₂₇ H ₅₆ O:	
C = 81,56	C = 81,74	82,91%
H = 14,23	H = 14,23	14,24%

Das Acetat schmolz bei 65°.

Da sich Cerylalkohol nach der vorliegenden Literatur immer nur in kleinen Mengen und fast stets als Begleiter des Myricylalkohols findet, so kann die Verbindung wohl als solcher angesprochen werden. Dies um so mehr, weil Schmelzpunkt des Alkohols und des Acetats scharf stimmen. Der geringen Materialmenge wegen konnten weitere Untersuchungen (Molekulargewichtsbestimmungen, mehrmalige Verbrennungen) nicht ausgeführt werden.

Flüssiger Anteil.

Nach dem Verdunsten des Alkohols aus der vom Phytosterin nach Möglichkeit befreiten Lösung blieb eine gelbbraun gefärbte Flüssigkeit zurück, die in Kältemischung zu einer gleichmäßigen, salbenartigen Masse erstarrte.

Die Refraktion betrug bei 40° = 1,4822, die Jodzahl nach von Hübl nach 24 Stunden war 40,12. Der flüssige Anteil wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei folgende 5 Fraktionen erhalten wurden:

1. Dünflüssiges farbloses Oel, bei 100—130°, bei 15 mm Druck.
2. Etwas dicker flüssig, fast farbloses Oel bei 130—185°, 15 mm Druck.
3. Eine halbfeste Masse bei 185—285°, 15 mm Druck.
4. Dickflüssiges gelbbraunes Oel, bei 285—300°, 15 mm Druck.
5. Zähflüssig braunes Oel, bei 300—315°, 15 mm Druck (zersetzt!).

Es gelang nicht eine Fraktion von konstantem Siedepunkt zu erhalten. Im Destillationskolben blieb eine zähe, stark braun gefärbte Masse zurück. Von sämtlichen Fraktionen wurde die Jodaufnahmefähigkeit, sowie der Brechungsindex bestimmt; die halbfeste Fraktion 3 soll an anderer Stelle behandelt werden.

Die Jodzahlen nach von Hübl betrugen für die einzelnen Fraktionen: 1 = 23,82; 2 = 34,44; 4 = 51,81 und 5 = 146,4 bei 24 Stunden Einwirkungsdauer.

Die Refraktion betrug bei 40° bei Fraktion 1 = 1,4326; bei 2 = 1,4461; bei 4 = 1,4956 und bei 5 = 1,4966.

Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff betrug bei Fraktion 1 = 75,63% bzw. 13,00%, bei Fraktion 2 = 75,70% bzw. 12,48%, bei Fraktion 4 = 82,90% bzw. 12,39% und bei Fraktion 5 = 82,15% bzw. 12,03%. Jodaufnahmefähigkeit und Refraktion nehmen also mit steigendem Siedepunkt und Kohlenstoffgehalt zu.

Das Molekulargewicht wurde für Fraktion 1 zu 172 ermittelt.

Die Fraktionen 1, 2, 3 und 4 zeigten fast die gleichen Phytosterinreaktionen wie das reine aus Japantalg isolierte Phytosterin.

Fraktion 3.

Der bei der Vakuumdestillation zwischen 185° und 285° übergehende Teil war halbfest. Beim Erwärmen entstand eine stark gelbbraun gefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit, die in absolutem Alkohol gelöst, beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrte. Zur Trennung des festen Körpers von dem flüssigen öligen Produkt wurde Fraktion 3 in wenig Petroläther gelöst und zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach längerem Stehen schied sich eine krystallinische Masse aus, die nach wiederholten Krystallisationen aus Petroläther in schönen, seiden-glänzenden Blättchen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 65°. Phytosterinreaktion zeigte der Körper nicht.

Sein Acetat schmolz nach einmaliger Krystallisation aus absolutem Alkohol bei 41°.

0,1019 g Substanz gaben 0,2989 g CO₂ und 0,1283 g H₂O.

Berechnet		Gefunden:
für C ₁₈ H ₃₈ O:	für C ₁₉ H ₄₀ O:	
C = 79,91	C = 80,20	80,00%
H = 14,16	H = 14,17	14,10%

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkts-erniedrigung in 20 g Benzol als Lösungsmittel hatte folgendes Resultat:

0,0562 g Substanz = 0,05° Depression.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht 286,62.

Berechnet für C₁₈H₃₈O = 270,3.

Berechnet für C₁₉H₄₀O = 284,3.

Der Alkohol nahm kein Jod auf, war also gesättigt. Oktodecylalkohol von der Formel C₁₈H₃₈O krystallisiert nach

Lewkowitsch¹⁾ aus Alkohol in großen silberglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 59°; sein Acetat schmilzt bei 31°. Vielleicht handelt es sich um einen gesättigten Alkohol von der Formel $C_{19}H_{40}O$, da der Schmelzpunkt des Alkohols und der des Acetats höher liegt als beim Oktodecylalkohol.

Nach dem Verdunsten des Petroläthers blieb noch eine geringe Menge eines öligen Produktes zurück.

Der Brechungsindex bei 40° betrug = 1,4677; Jodzahl nach von Hübl = 44,66.

Dieses Öl gab Phytosterinreaktionen.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Beiträge
zur Kenntnis der Azo-aryl-hydrazinsulfonsäuren.

Von J. Tröger und A. Westerkamp.

(Eingegangen den 30. XI. 1909.)

Tröger und Hille²⁾ haben die Darstellung eines neuen, aus m-Toluidin bereiteten Indikators beschrieben. Derselbe entsteht, wenn man m-Toluidin in der üblichen Weise diazotiert und in die Diazolösung einen langsamen Strom von SO_2 -Gas einleitet. Die Konstitution dieses Körpers wurde zuerst falsch gedeutet, später aber³⁾ wurde der Körper als eine Hydrazinsulfonsäure erkannt, der die Formel $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NHSO_3H$ zukommt. Diese Formel fand ihre Bestätigung in verschiedenen charakteristischen Reaktionen, sowie in dem synthetischen Aufbau dieser Hydrazinsulfonsäure, den Tröger und Puttkammer⁴⁾ beschrieben haben. Schon Königs⁵⁾ hatte Spuren eines analogen

¹⁾ Lewkowitsch, Chem. Technolog. u. Analyse der Öle, Fette und Wachse, 1905, Bd. I, 142.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2), 68, 297.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2), 72, 511 und Ber. 40, 206.

⁴⁾ Ber. 40, 210.

⁵⁾ Ber. 10, 1531.