Orthokresolphtalein in seinem ganzen Verhalten die größte Aehnlichkeit mit dem Phenolphtalein und unterscheidet sich wesentlich nur dadurch von letzterem, dafs es nicht Tetra-, sondern Disubstitutionsproducte liefert.

München, im Januar 1880.

Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften.

Ueber Derivate der Myristinsäure;

von *F. Masino* *).

(Eingelaufen den 5. Januar 1880.)

Im Jahre 1841 hat L. Playfair in Liebig's Laboratorium aus der Muscatbutter das Myristin abgeschieden und daraus eine bei 49° schmelzende Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, abgeschieden. Der Schmelzpunkt der Säure ist später, zuerst von Heintz und weiterhin durch andere Forscher genauer zu 53,5 bis 54° bestimmt worden. Für Myristin ist der von Playfair angegebene Schmelzpunkt 31° in die gesammte chemische Literatur übergegangen. Vergleicht man nun für die Fettsäuren C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} die in der Literatur vorliegenden Schmelzpunkte mit denjenigen ihrer dreisäurigen Glyceride :

Laurinsäure	43°	Laurostearin	45°
Myristinsäure	53,5°	Myristin	31° ?
Palmitinsäure	62°	Palmitin	61°
Stearinsäure	69°	Stearin	66°,

so ergibt sich für Myristin sowohl im Vergleich zur Myristinsäure als auch im Vergleich zu den homologen Glyceriden

*) Aus dessen der naturwissenschaftlichen Facultät in Turin vorgelegter Inauguraldissertation.

eine bedeutende und nicht erklärbare Abweichung. Ich habe deshalb auf Prof. Hugo Schiff's Veranlassung das Myristin rein darzustellen gesucht und seinen Schmelzpunkt genauer bestimmt.

Die im Handel vorkommende Muscatbutter ist, wie ich mich durch darauf bezügliche Versuche leicht überzeugen konnte, ein sehr unreines, durch andere Fette verfälschtes Präparat. Ich habe deshalb das Myristin direct aus den gepulverten Muscatnüssen ausgezogen. Steinkohlenbenzol und Petroleumäther zeigten sich hierzu weniger geeignet, da das Myristin darin verhältnißmäfsig weniger löslich ist und beide Lösungsmittel noch einen gelben Farbstoff ausziehen, der dem Product hartnäckig anhaftet. Recht gute Resultate ergab zwei- bis dreistündiges Auskochen mit Aether in einem mit hohem gutgekühlten Rückflusskühler versehenen Kolben. Man filtrirt durch Leinwand rasch ab und erhält beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von farblosem Myristin. Die abgepresste Masse wird zur völligen Reinigung aus Aether umkrystallisirt und dann in der Form von blendend weissen Blättern erhalten, welche constant bei 55° schmelzen. Wurde die Masse mittelst Aether in verschiedene Fractionen zerlegt, so zeigte jede derselben wieder den Schmelzpunkt von 55°. Die aus diesen Fractionen dargestellte Myristinsäure schmilzt constant bei 53 bis 54°.

Ein aus einem älteren und wahrscheinlich unverfälschten Präparat von Muscatbutter vor längerer Zeit von Prof. Schiff selbst dargestelltes Myristin ist mir von demselben zur Verfügung gestellt worden. Nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist schmolz dieses Präparat bei 53°, aber die daraus erhaltene Myristinsäure wiederum bei 53 bis 54°. Hiermit verschwindet also die in der Angabe von Playfair (31°) enthaltene Abweichung. Für die Fettsäuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen ergibt sich, dafs die an Kohlenstoff

ärmeren Glieder niedriger schmelzen als ihre dreisäurigen Glyceride, daß aber die Schmelzpunktscurve der Fettsäuren rascher ansteigt als diejenige ihrer Glyceride, so daß die Curven sich zwischen C_{14} und C_{16} scheiden und dann die Säuren einen höheren Schmelzpunkt zeigen als ihre Glyceride.

Es ist früher von Overbeck das Myriston und von Chiozza und Malerba das Benzomyristinanhydrid dargestellt worden. Sonst sind die Derivate der Myristinsäure wenig studirt. Im Besitz des Materials habe ich einige dieser Derivate dargestellt und beschreibe dieselbe im Nachfolgenden.

Myristamid.

Myristin wurde mehrere Tage lang mit weingeistigem Ammoniak in geschlossenem Rohr im Wasserbade erhitzt. Die ausgeschiedenen fast farblosen Krystalle wurden abgepresst und mehrmals aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält glänzende weiße Schuppen, welche bei 102° schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich sind.

Bei der Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk sättigten 0,7635 g Substanz 16,7 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure (1 ccm = 0,0028 g Stickstoff), entsprechend 0,0467 g Stickstoff.

Für die Formel $C_{14}H_{27}O.NH_2$ ergibt sich :

	berechnet	gefunden
Stickstoff	6,16	6,12.

Myristanilid.

Myristinsäure wurde mit überschüssigem Anilin mehrere Tage am Rückflusskühler im Kochen erhalten. Beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer harzigen Masse, deren heiße weingeistige Lösung beim Abkühlen Krystalle absetzt. Letztere werden durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Entfärben durch Kohle gereinigt. Man erhält schließlichs lange dünne farblose seideglänzende Nadeln, welche bei 84° schmel-

zen und in Aether, Benzol und Chloroform sehr löslich sind. Die Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk und titrirter Schwefelsäure ergab wegen des Auftretens von organischen Basen keine befriedigenden Resultate, wohl aber die Bestimmung nach dem Volum.

Angewandte Substanz	0,7888 g
Stickstoff bei 15° und 737 mm	84 ccm
Wasserdampftension	12,6 mm
Daraus Stickstoff	0,0885 g
In 100 Theilen	4,88
$C_{14}H_{17}O \cdot NH \cdot C_6H_5$ verlangt	4,62 pC.

Myristolsäure.

Brom wirkt in der Kälte gar nicht und selbst bei 120° kaum auf Myristinsäure ein.

Läfst man im directen Sonnenlicht Chlorgas durch auf 100° erwärmte geschmolzene Myristinsäure streichen, so entwickelt sich reichlich Salzsäure und es bildet sich ein Chlorsubstitutionsproduct. Als die Masse nach Austreiben der Salzsäure durch trockene Luft die für den Eintritt von einem Chloratom berechnete Gewichtszunahme zeigte, liefs man sie erkalten und trennte durch Pressen und Auskrystallisiren die nicht angegriffene Myristinsäure von dem öligen Substitutionsproduct. Da letzteres nicht in einem zur Analyse geeigneten Grade von Reinheit gewonnen werden konnte, so wurde die gechlorte Säure ätherificirt. Der Aether wurde mit überschüssiger concentrirter weingeistiger Kalihydratlösung eine Woche lang in einem Bronzedigestor auf 160 bis 180° erhitzt. Der Weingeist wurde abdestillirt und nach Uebersättigung mit Salzsäure wurden die abgeschiedenen Säuren durch Aether ausgezogen. Fractionirte Fällung der weingeistigen Lösung durch Wasser führte zu keiner Trennung. Es wurde daher die ganze Masse in neutrale Natronseife übergeführt und diese mittelst der berechneten Menge von verdünnter

Chlorbaryumlösung in fünf Fractionen von Barytseife zerlegt und die betreffenden Fällungen einzeln durch Salzsäure zersetzt.

Die erste Portion ergab fast reine Myristinsäure, die zweite und dritte eine gelbliche ölige Säure, welche auch nach längerer Zeit nur wenige Krystalle von Myristinsäure absetzte. Die vierte und fünfte Portion ergaben ebenfalls die ölige Säure, aber weniger rein.

Der ölige Antheil der zweiten und dritten Portion wurde wieder in neutrale Natronseife verwandelt und diese aufs Neue durch Chlorbaryum in drei Antheile fractionirt. Die Säure aus der ersten Fraction enthielt noch etwas Myristinsäure, während diejenige aus der zweiten und dritten Fraction nichts mehr davon zu enthalten schien. Mehrmals mit Wasser gewaschen und dann getrocknet stellt sie eine gelbliche ölige Flüssigkeit dar vom Geruch der Oelsäure und von ausgesprochen saurer Reaction. Krystallisirt in der Kälte und schmilzt dann wieder bei 12°. Durch Untersalpetersäure wird sie nicht fest. Mit Schwefelsäure und Rohrzucker giebt sie in prachtvollster Weise die Pettenkofer'sche Reaction, während diese mit Myristinsäure nicht auftritt. Selbst die verdünnte ätherische Lösung der Säure absorbirt Brom in grosser Menge und bei mittlerer Temperatur, und die Säure giebt sich damit als eine ungesättigte zu erkennen. Da die zur Reinigung angewandten Methoden keine genügende Garantie für die Reinheit der Säure bieten konnten, so war ein befriedigender Aufschluss über die Zusammensetzung der Säure weniger von der Elementaranalyse zu erwarten, als vielmehr von der Bestimmung der Menge von Brom, welche von einer bestimmten Menge der Säure aufgenommen wird. Zur ätherischen Lösung der Säure wurde eine titrirte ätherische Bromlösung gesetzt, bis Rothfärbung eintrat und Brom nicht weiter absorbirt wurde. Die Absorption erfolgt übr-

gens augenblicklich. Die Bromlösung enthielt 6,173 g in 100 ccm.

Angewandte Substanz	4,9483 g
Verbrauchte Bromlösung . . .	119,3 ccm
Entspricht Brom	7,8644 g.

Für die Bildung einer Tetrabrommyristinsäure, $C_{14}H_{24}Br_4O_2$, ergeben sich folgende Werthe :

	Berechnet	Gefunden
Brom für je 100 Th.	148	149.

Bedenkt man, daß das Brom nicht völlig rein war und daß zur Rothfärbung der größeren Flüssigkeitsmenge ein Ueberschuß zugesetzt werden muß, so kann das Resultat als eine befriedigende Annäherung betrachtet werden. Die ölige Säure wäre hiernach ein Glied der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$, nämlich $C_{14}H_{24}O_2$, Myristolsäure.

Aber auch die Tetrabrommyristinsäure konnte nicht rein abgeschieden werden. Wurde die ätherische Lösung allmählig in einem lose bedeckten Becherkolben verdunstet, so blieb eine orangefarbige ölige Substanz, welche auf einer geringen Menge einer schweren rauchenden Flüssigkeit schwamm. Letztere erwies sich als fast concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure. Auch die ölige Substanz liefs Bromwasserstoff abdunsten und wurde, um sie hiervon sowie von Wasser zu befreien, mehrere Monate lang über Aetzkalk und befeuchtetem Kalihydrat aufbewahrt. Auch nach längerer Zeit zeigte sich nichts Krystallinisches. In dem dickflüssigen Oel wurde das Brom nach der von Prof. Schiff modificirten Piria'schen Methode bestimmt und die Analyse durch Titrirung nach Volhard beendet. Von der Silberlösung entsprach 1 ccm 0,0080 g Brom.

Angewandte Substanz	0,1065 g
Verbrauchte Silberlösung . . .	5,5 ccm
Entspricht Brom	0,0440 g
Oder in 100 Th.	41,8
Berechnet für $C_{14}H_{24}Br_4O_2$. . .	41,8.

Die tetrabromirte Myristinsäure zersetzt sich also bei allmählichem Eindunsten der ätherischen Lösung nach der Gleichung :

War dieß wirklich die Zusammensetzung der Säure, so mußte durch nicht zu energische Hydrogenation wieder Myristolsäure erhalten werden. Die weingeistige Lösung der dibromirten Verbindung wurde deshalb mit Zink und Salzsäure behandelt, welche letztere allmählig in kleinen Antheilen zugesetzt wurde. Die nach dem Abdunsten des Weingeists durch Wasser abgeschiedene und getrocknete Säure ergab in der That dieselbe ölige Säure von Oelsäuregeruch vom Schmelzpunkt 12° ; sie gab die Pettenkofer'sche Reaction und absorbirte Brom in demselben Mafse, wie die ursprüngliche Säure. Die geringe Menge, welche mir nach allen diesen Umwandlungen übrig geblieben war, erlaubte mir vorerst keine weiteren Untersuchungen. Die absorbirte Menge von Brom, sowie die Brombestimmung in der unter Entwicklung von Bromwasserstoff entstehenden dibromirten Säure lassen aber kaum einen Zweifel daran, daß die ölige Säure die Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_2$ besitzt. Die zu deren Darstellung dienende gechlorte Myristinsäure muß also Dichlormyristinsäure, $C_{14}H_{26}Cl_2O_2$, gewesen sein. Es spricht hierfür noch der Umstand, daß etwa die Hälfte der Myristinsäure unangegriffen geblieben war, nachdem die Gesamtmasse, nach der Chlorirung, die für die Einführung eines Chloratoms berechnete Gewichtszunahme erlitten hatte.

Ihrer Formel nach wäre die Myristolsäure homolog mit anderen bereits bekannten kohlenstoffreicheren Gliedern der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$:

Myristolsäure	$C_{14}H_{24}O_2$	Schmelzpunkt	12° .
Palmitolsäure	$C_{16}H_{28}O_2$	"	42° .
Stearolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	"	48° .
Behenolsäure	$C_{22}H_{40}O_2$	"	$57,5^{\circ}$.

Die drei letzteren Säuren sind erhalten worden, indem man die Dibromderivate der entsprechenden natürlich vorkommenden Glieder der Oelsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$ mit weingeistigem Kali behandelte. Beachtet man nun, daß die Myristolsäure nach einer anderen Methode, direct von der Myristinsäure ausgehend, erhalten wurde und daß der Schmelzpunkt der Myristolsäure bedeutend von demjenigen der Palmitolsäure absteht, so könnte es wohl in Frage gestellt werden, ob die hier beschriebene Myristolsäure auch, ihrer Constitution nach, als das den drei anderen Säuren wirklich homologe Glied der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ zu betrachten sei. Oxydationsversuche der Myristolsäure sollen diese Frage ihrer Entscheidung näher bringen.

Vorstehende Untersuchung ist unter Prof. Hugo Schiff's Leitung im Turiner Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

Ueber die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins;

von *Carl Zulkowsky*,

o. ö. Professor der chem. Technologie.

(Vorgelegt in der Sitzung der k. Acad. der Wissensch. zu Wien am
3. Juli 1879).

(Eingelaufen am 20. November 1879).

Seit der Veröffentlichung meiner Arbeiten über das Corallin*) sind mehrere Abhandlungen erschienen, welche zu denselben in nahen Beziehungen stehen; es sind dieß:

*) Sitzb. der k. Acad. 77. Bd., II. Abth., Jahrgang 1878; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 1426; vgl. auch diese Annalen 134, 109.