dafs dieselbe als Carboxylsäure aufgefaßt werden mufs, ihr also die Formel :

zukommt.

74) Ueber Cetylacetessigester, Cetyl- und Dicetylmalonsäure und ihre Zersetzungsproducte : Cetyl- und Dicetylessigsäure ;

von *Max Guthzeit*.

(Aus der Dissertation des Verfassers, Würzburg 1880.)

Die Synthesen der Octyl- und Dioctylessigsäure, über welche ich in einer früheren Abhandlung *) berichtet habe, hatten im allgemeinen die gehegten Erwartungen erfüllt und es schien daher nicht uninteressant, auch noch die cetylsubstituirtten Acetessigester in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, da vielleicht die auf diesem Wege zu erwartende Cetylessigsäure mit der Stearinsäure identisch sein konnte.

Außerdem schien es von einer gewissen Bedeutung, durch Vermittlung des Dicetylacetessigesters möglicherweise zu einer Säure von der Formel $\text{C}_{64}\text{H}_{128}\text{O}_2$ zu kommen, also einen Körper synthetisch darzustellen, welcher alle bis jetzt genauer bekannten Glieder der Fettreihe an Anzahl der Kohlenstoffatome im Kerne des Moleculs übertreffen mußte **).

Von diesen Gesichtspunkten aus wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. Wislicenus die nachfolgend mitgetheilten Versuche unternommen.

*) Diese Annalen **204**, 1.

) Eine Säure von gleicher Formel mit dem Schmelzpunkt 91° wurde von Schalfesjew (Ber. d. d. chem. Ges. **9, 278) im Bienenwachs gefunden, von Kingzeit (daselbst **10**, 2243) in der Cacaobutter die Theobromsäure von sogar noch viel höherem Moleculargewichte $\text{C}_{64}\text{H}_{128}\text{O}_2$ und $72,2^\circ$ Schmelzpunkt.

Ich erwähne gleich hier, dass im Laufe der Arbeit aus später zu erörternden Gründen ein Wechsel des Ausgangsmaterials vorgenommen und anstatt des Acetessigesters der ihm in vieler Beziehung sehr nahestehende Malonsäureester *) gewählt wurde. In Folge dessen wurden die Untersuchungen auch auf die Darstellung der Cetyl- und Dicytymalonsäure ausgedehnt, aus welchen durch bloßes Erhitzen die substituirten Essigsäuren entstehen.

Darstellung der Cetylessigsäure aus dem Cetylacetessigester.

Der als Ausgangsmaterial dienende Cetylalkohol wurde käuflich bezogen. Um der Reinheit des Materials sicher zu sein, schien es angezeigt, den bei 47° C. schmelzenden Alkohol [nach Heintz **) soll er bei 49,5° schmelzen] durch Umkrystallisiren zu reinigen. Aus heifs gesättigter Lösung in absolutem Alkohol durch Zusatz von wenig Wasser ausgefällt, bildet er, nach dem Abfiltriren gut ausgepresst, eine vollständig weisse, fast geruchlose, feinblättrige Masse von dem Schmelzpunkt 48,5 bis 49° (uncorr.). Seine vollkommene Reinheit bestätigte eine Elementaranalyse :

0,1036 g gaben 0,3008 CO₂ und 0,1327 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₄ O	Gefunden
C	79,34	79,18
H	14,05	14,23.

Behufs Umwandlung des Alkohols in das Jodür (C₁₈H₃₃J) wendete ich wiederum das schon gelegentlich der Darstellung des Octyljodürs erprobte Verfahren von Möslinger ***) an, Es wurde das Jodwasserstoffgas in den geschmolzenen Cetylalkohol eingeleitet, bis der grösste Theil unabsorbirt hindurch-

*) M. Conrad, diese Annalen **203**, 127.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1852, 504.

***) Diese Annalen **105**, 55.

ging. 100 g Cetylalkohol brauchten zur Sättigung etwa 10 Stunden. Das so erhaltene feste Product, welches schon bei Handwärme schmolz, wurde durch Ausziehen mit Wasser von dem größten Theil der anhängenden Jodwasserstoffsäure befreit. Beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge bis zu eingetretener Entfärbung bildete die halbflüssige Masse eine Art von Emulsion und wurde daher mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der Aether abdestillirt war, hinterblieb das Jodür als eine aus schwach gelb gefärbten feinen Krystallblättchen bestehende Masse von eigenthümlich scharfem Geruche. Da der Schmelzpunkt 21 bis 22° (uncorr.) genau mit dem von Fridau *) angegebenen übereinstimmte, wurde das Cetyljodür zur weiteren Verwendung als genügend rein angesehen. Die Ausbeute betrug etwa 90 pC. des theoretischen Werthes. Die Darstellung des Cetylacetessigesters wurde unter genauer Befolgung des Verfahrens vorgenommen, wie es nach dem Vorgange von Wislicenus durch Conrad und Limpach **) für die Alkylisirung des Acetessigesters ausgearbeitet und in so zahlreichen Fällen erprobt war. Die berechneten Mengen der Ingredienzien (6,5 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol gelöst, 37 g Acetessigester nach dem Erkalten der Natriumäthylatlösung zugesetzt und 100 g geschmolzenes Cetyljodür) wurden mit einander gemischt. Da keine Reaction zu bemerken war, wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Es zeigte sich nun bald, daß die Einwirkung nicht so glatt vor sich ging, wie es bei Substitutionen im Acetessigester gewöhnlich der Fall zu sein pflegt. Selbst nach dreitägigem Kochen des Gemisches war keine neutrale Reaction, das Kennzeichen der beendeten Umsetzung, zu erhalten. Daß der Proceß sich theilweise vollzogen, konnte

---

*) Diese Annalen 83, 9.

**) Daselbst 102, 157.

aus der reichlichen Ausscheidung von Jodnatrium geschlossen werden. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Lösen des Jodnatriums in Wasser wurde zur Isolirung des Esters mit Aether ausgeschüttelt, und es hinterblieb nach dem Verdampfen desselben ein hell röthliches Oel, das schon bei etwa 0° zu einer gallertartigen, noch viel jodhaltige Substanz enthaltenden Masse erstarrte. Ein Versuch, durch Destillation im Vacuum vielleicht ein reineres Product zu erhalten, blieb erfolglos. Da weitere Reinigungsmethoden zur Entfernung der dem Cetylacetessigester sich jedenfalls in vielen Beziehungen in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich verhaltenden Beimengungen (Cetyljodür, Cetylalkohol und etwa Ceten) nicht zu Gebote standen, wurde das Gemisch sofort verseift. Der Verlauf der Spaltung mittelst Alkalien in concentrirter Lösung war im wesentlichen nach folgenden Gleichungen zu erwarten :

Daneben allerdings konnte sich noch in gewissem Betrage der Proceß der Ketonbildung vollziehen :

den ich im vorliegenden Falle möglichst zu vermeiden suchen mußte. Um diesen Zweck zu erreichen geschah die Verseifung nach den zahlreichen in dem hiesigen Laboratorium diefsbezüglich gemachten Erfahrungen unter Anwendung einer höchst concentrirten Kalilösung. 50 g des rohen Cetylacetessigesters wurden mit 100 g breiartigem alkoholischen Kalihydrat im Kolben mit Steigrohr im Kochsalzbade erhitzt.

Nach 24 Stunden wurde die Operation unterbrochen. Das Reaktionsgemisch bildete beim Aufnehmen mit Wasser eine dicke Seifenlösung, so daß es unmöglich war, etwajen unveränderten Ester aus demselben mit Aether auszuziehen; es wurde daher ohne weiteres mit Schwefelsäure angesäuert, worauf sofort gelbgefärbte Flocken an die Oberfläche der klar gewordenen Flüssigkeit stiegen. Nunmehr wurde mit Aether ausgeschüttelt; der Auszug hinterließ beim Verdampfen eine schwach gelbgefärbte krystallinische Masse, zu deren Reinigung mir kaum ein anderer Weg zu Gebote stand, als der schon gelegentlich der Dioctylelessigsäure mit gutem Erfolg betretene des fractionirten Umkrystallisirens aus absolutem Alkohol bis zur Gewinnung eines Products mit unveränderlichem Schmelzpunkt. Es stellte sich aber bald heraus, daß die Durchführung dieses Reinigungsverfahrens wegen der reichlich vorhandenen Nebenproducte den schließlichen Erfolg zweifelhaft erscheinen ließ. Auf die Details des Verfahrens einzugehen halte ich nicht für nöthig, da hierbei im großen Ganzen in der allgemein üblichen Weise operirt wurde, die überdies bei der Dioctylelessigsäure beschrieben ist. So gelang es erst, nachdem ein und dieselbe Portion circa 20 mal fractionirt umkrystallisirt war, ein Product zu erhalten, welches auch bei neuem Umkrystallisiren seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte und bei der Elementaranalyse die für die Formel $C_{18}H_{36}O_2$ stimmenden Zahlen lieferte.

I. 0,1002 g gaben 0,2795 CO_2 und 0,1160 H_2O .

II. 0,1042 g " 0,2910 " " 0,1214 "

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	76,06	76,07	76,16
H	12,67	12,86	12,94,

Die *Cetylessigsäure*, der ihrer Entstehung nach die Formel :

zukommt, scheidet sich aus absolutem Alkohol, in welchem sie in der Kälte nicht leicht löslich ist, in kleinen weissen Warzen von krystallinischem Gefüge aus. Von Aether wird sie leicht, von Wasser gar nicht aufgenommen. Bei 63,5 bis 64° (uncorr.) schmilzt sie zu einem hellen Oel und erstarrt wieder bei 58° zu einer sehr spröden, fein schuppigen Masse.

Durch den Schmelzpunkt unterscheidet sich die Cetyl-essigsäure von der ebenfalls nach der Formel $C_{18}H_{36}O_2$ zusammengesetzten Dioctylelessigsäure (Schmelzpunkt 38,5°) und der Stearinsäure (Schmelzpunkt 69,5 bis 70°). Die Ausbeute an reiner Säure war eine so geringe, dafs ich auf die Darstellung von Salzen verzichten mußte.

Die oben geschilderten Schwierigkeiten liefsen wenig Hoffnung, auf demselben Wege auch noch die Darstellung der Dicetylessigsäure zu ermöglichen, zumal die Beseitigung der hier voraussichtlich viel zahlreicheren Nebenproducte wegen ihrer höher molecularen Zusammensetzung noch weniger aussichtsreich erscheinen mußte.

Unter diesen Umständen erregte die private Mittheilung des Herrn Prof. Conrad in Aschaffenburg *), nach der es ihm in Gemeinschaft mit Herrn C. A. Bischoff gelungen, vom Malonsäureester ausgehend, die von mir früher dargestellte Dioctylelessigsäure (Isostearinsäure) ohne alle Schwierigkeiten zu gewinnen, das höchste Interesse und veranlafste mich schliesslich, die angegebene Methode zu benutzen.

Als Vorversuch der praktischen Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf vorliegenden Fall empfahl sich nochmals die Darstellung der Cetylessigsäure, wodurch dann zugleich eine zweckmäßige Controle des obigen Resultats ausgeübt wurde.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **18**, 595.

Naturgemäß schloß dieses Verfahren die vorausgehende Darstellung der Cetylmalonsäure in sich.

Darstellung der Cetylmalonsäure aus dem Cetylmalonsäureester.

Die Bereitung des das Ausgangsmaterial bildenden Malonsäureesters nahm ich genau nach den von Conrad *) gemachten Angaben vor. Die Ausführung bot keine besonderen Schwierigkeiten und lieferte mir an zur weiteren Verwendung genügend reinem Malonsäureester von 195 bis 197° Siedepunkt etwa 40 pC. der theoretischen Ausbeute. Zu der erkalteten Lösung von 2,87 g Natrium in circa 40 g absolutem Alkohol wurden 20 g Malonsäureester gegeben, alsdann liefs ich in größeren Portionen 44 g geschmolzenes Jodcetyl zufließen. Da keine Erwärmung eintrat, wurde die Retorte, in der sich das Gemisch befand, mit aufwärts gerichtetem Kühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einer Stunde war neutrale Reaction eingetreten. Nun wurde der Alkohol abdestillirt und der zurückbleibende braune Syrup zur Entfernung des Jodnatriums mit Wasser versetzt. Die Trennung des mit dem Wasser eine Art von Emulsion bildenden Esters wurde wiederum mittelst Aether bewerkstelligt. Der aus der ätherischen Lösung erhaltene rohe Cetylmalonsäureester war nach vollkommenem Trocknen durch Erwärmen auf dem Wasserbad ein klares hellbraun gefärbtes Oel von schwachem, unangenehm süßlichem Geruche. Bei etwa 0° erstarrte dasselbe zu einer durchscheinenden, leicht zerfließlichen Masse. An diesem Rohproducte wurde statt 49 g (Theorie) circa 41 g erhalten. Es zeigte bei der Prüfung noch deutlichen Jodgehalt. Ein Destillationsversuch ergab ein bei circa 300 bis 360° C. übergehendes farbloses, jodfreies, sofort erstarrendes

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **18**, 749; diese Annalen **204**, 121.

Product, dessen Analyse jedoch einen 2 bis 3 pC. höheren Kohlenstoffgehalt ergab, als der Formel des Cetylmalonsäureesters entspricht, und die Beimengung von etwas Ceten wahrscheinlich macht. Auf weitere Reinigungsversuche wurde verzichtet. Die nun sofort mittelst wässrigem Alkali vorgenommene Verseifung vollzog sich äußerst schnell. 30 g des ungereinigten Esters wurden in einer Porcellanschale auf dem Wasserbad mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 18 g Kalihydrat versetzt und durch Umrühren eine innige Mischung herbeigeführt. Nach kurzer Zeit trat deutlich Alkoholgeruch auf und die vorher halbflüssige Masse wurde nahezu körnig fest. Auf Wasserzusatz bildete sich eine trübe Seifenlösung, die weder durch mehr Wasser, noch durch Erhitzen klar zu erhalten war. Nachdem mit Salzsäure fast neutralisirt, wurde mit Chlorcalciumlösung gefällt. Es entstand ein äußerst voluminöser Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen und zwischen Filtrirpapier stark abgepresst eine weißse, etwas klebrige Masse vorstellte.

Wie sich in Folge einer angestellten Prüfung auf Jod ergab, rührte diese weiche Beschaffenheit des Salzes aller Wahrscheinlichkeit nach von noch beigemengtem unveränderten Jodcetyl her. Ganz entschieden kam viel darauf an, diese Verunreinigungen gleich aus dem Salze zu entfernen, da die Reinigung der freien Säure offenbar mit größten Schwierigkeiten verbunden war. Dießsbezügliche Versuche ergaben glücklicherweise die fast völlige Unlöslichkeit des Salzes sowohl in heißem Alkohol, als auch in Aether. Durch fortgesetztes Ausziehen mit kochendem Alkohol gelang es denn auch, den Rückstand schließlich jodfrei zu erhalten, während in die alkoholische Lösung eine nicht unbedeutende Menge unverändertes Cetyljodür übergegangen war. Das Calciumsalz wurde nun durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt. Es bildete sich auf der Oberfläche eine Oelschicht, die beim

Erkalten zu weissen Blättchen erstarrte. Mit Wasser ausgewaschen und in Aether gelöst hinterblieb nach dem Verjagen desselben eine farblose, ziemlich harte krystallinische Säure, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol von 115 auf 117° (uncorr.) anstieg und dann constant blieb. Die Analysen ergaben jetzt für die Formel $C_{19}H_{36}O_4$ gut stimmende Zahlen.

I. 0,1336 g lieferten 0,1336 H_2O und 0,3396 CO_2 .

II. 0,1305 " " 0,1284 " " 0,3308 "

	Berechnet für $C_{19}H_{36}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,51	69,32	69,14
H	10,98	11,10	10,93.

Die *Cetylmalonsäure*,

scheidet sich aus Alkohol, von welchem sie in der Kälte ziemlich schwierig aufgenommen wird, in feinen Körnern ab, welche das Aussehen wie Krystallindividuen besitzen, unter dem Mikroskop aber nicht als solche erscheinen, sondern nur krystallinische Structur erkennen lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 117° (uncorr.).

Cetylmalonsaures Silber, $C_{19}H_{34}O_4Ag_2$. — Zu der alkoholischen Lösung der Säure wurde bis zur Neutralisation alkoholisches Ammoniak zugegeben; bei Zusatz von alkoholischem Silbernitrat schied sich dann sofort ein voluminöser weisser Niederschlag aus. Nachdem derselbe auf dem Filter durch Absaugen vom Alkohol möglichst befreit war, wurde mit Wasser so lange ausgewaschen, bis sich kein Silber mehr im Ablaufwasser nachweisen liefs. Das unter der Luftpumpe über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknete Salz, welches gegen Licht sich vollständig unempfindlich

zeigte, ergab bei der Elementaranalyse einen zu hohen Kohlenstoff- und zu geringen Silbergehalt, so dafs auf etwas beigemengte freie Säure geschlossen werden konnte. In der That liefs sich beim Behandeln mit Aether noch etwas Säure ausziehen. Die Verbrennung des nun getrockneten Salzes lieferte gut stimmende Zahlen.

0,1400 g gaben 0,0790 H_2O , 0,2160 CO_2 und 0,0548 Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_4Ag_2$	Gefunden
C	42,07	42,07
H	6,27	6,26
Ag	89,85	89,14.

Darstellung der Cetyllessigsäure aus Cetylmalonsäure.

3 g der oben beschriebenen Cetylmalonsäure wurden in einem kleinen Fractionskölbchen mit bis in die Substanz hinabreichendem Thermometer auf dem Oelbade erhitzt. Bei circa 150° begann auf der Oberfläche der geschmolzenen Säure deutliche Gasentwicklung und liefs sich das entweichende Gas in vorgelegtem Barytwasser leicht als Kohlensäure erkennen. Nachdem das Thermometer bis auf 180° gestiegen war und keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrgenommen werden konnte, wurde die im Kölbchen zurückgebliebene hellgelbe ölige Säure, welche nach dem Erkalten eine feste, äufserst spröde Masse bildete, in schwach erwärmtem Alkohol gelöst. Nach einigen Stunden hatten sich aus der Lösung farblose Krystallwärrchen abgeschieden, welche den auch bei weiterem Umkrystallisiren unverändert bleibenden Schmelzpunkt 63 bis $63,5^\circ$ (uncorr.) zeigten. Es stimmten somit die Eigenschaften des so erhaltenen Products mit denen der früher aus dem Cetylacetessigester gewonnenen Cetyllessigsäure vollständig überein, und scheint damit zugleich auch die Reinheit und die Richtigkeit des Schmelzpunkts beider Präparate be-

wiesen zu sein. Die Elementaranalyse ergab denn auch Werthe, welche zu der nach der Gleichung :

entstehenden Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ stimmten. Es gaben :

I. 0,1296 g 0,1489 H_2O und 0,3603 CO_2

II. 0,1376 g 0,1580 " " 0,3828 "

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	76,06	75,82	75,87
H	12,67	12,76	12,76.

Einen Beweis für den quantitativen Verlauf des eben beschriebenen Processes der Kohlensäureabspaltung lieferte die Ausbeute. Die angewendeten 3 g Cetylmalonsäure sollten der Theorie nach 2,5 g Cetylessigsäure geben; erhalten wurden 2,2 g reines Product.

Cetylessigsäures Silber, $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Ag}$. — Die Reindarstellung dieses Salzes gelang nur schwierig, da einestheils leicht etwas Säure demselben beigemischt blieb und anderntheils bei längerem Ausziehen mit Aether zur Entfernung derselben theilweise Zersetzung eintrat. Beim Fällen der neutralen alkoholischen Ammoniumsalzlösung mit alkoholischem Silbernitrat wurde ein voluminöser flockiger weißer Niederschlag erhalten, der sich in feuchtem Zustande etwas lichtempfindlich zeigte. Die Analyse des lufttrocknen Salzes lieferte folgende Werthe.

0,1187 g gaben 0,0920 H_2O , 0,2336 CO_2 und 0,0312 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Ag}$	Gefunden	
C	55,24	56,03	
H	8,95	8,99	
Ag	27,62	27,44.	

Was anderweite Metallverbindungen anbetrifft, so bilden sich bei ihrer Bereitung so leicht Gemische neutraler und

sauren Salze, daſs auf weitere Darstellung solcher verzichtet wurde.

Nach den Ergebnissen der eben beschriebenen Untersuchungen konnte man entschieden der Hoffnung Raum geben, unter wesentlicher Einhaltung der Versuchsbedingungen auch die Darstellung der Dicetylmalonsäure und damit zugleich die der ursprünglich in Aussicht genommenen Dicetyllessigsäure zu ermöglichen.

Die im nachfolgenden Abschnitte in Betracht kommenden Manipulationen schlieſsen sich im allgemeinen den oben mitgetheilten so eng an, daſs es genügt, nur in Kürze derselben Erwähnung zu thun.

Darstellung der Dicetylmalonsäure aus dem Dicetylmalonsäureester.

Die zunächst unternommene Synthese sollte sich nach folgenden Gleichungen vollziehen :

Aus diesen Gleichungen berechnen sich die anzuwendenden Mengenverhältnisse. Zu der erkalteten, aus 2,87 g Natrium und 50 g absolutem Alkohol bereiteten Natriumäthylatlösung wurden 10 g Malonsäureester und gleich darauf 44 g geschmolzenes Cetyljodür zugesetzt, wobei keine Erwärmung des Reaktionsgemisches bemerkbar war. Es wurde erhitzt und war nach 5- bis 6stündigem Kochen neutrale Reaction eingetreten. Nachdem der Alkohol abdestillirt und das ausgeschiedene Jodnatrium in Lösung gebracht war, wurde der

Ester durch Ausschütteln mit Aether isolirt. Es hinterblieb nach dem Verjagen desselben eine dem rohen Monocetylmalonsäureester sehr ähnliche Masse, die nur etwas härtere Consistenz besaß. Da auch sie noch starke Jodbeimengung erkennen liefs, schritt ich sofort zu ihrer Verseifung. Dabei zeigte sich deutlich, daß dieser Proceß nicht so glatt und schnell verlief, als es für den einfach substituirten Ester beobachtet war. Erst nach etwa 5stündigem Erhitzen auf 100° war aus dem Gemisch von 25 g, dem Dicetylmalonsäureester entsprechender Substanz, und 14 g Kalihydrat, in concentrirter alkoholischer Lösung, das braune Oel des geschmolzenen Esters zum größten Theile verschwunden und hatte sich eine weiche krümelige Masse gebildet. Auch hier benutzte ich wieder die vorauszusetzende Unlöslichkeit des Calciumsalzes der Dicetylmalonsäure in absolutem Alkohol und Aether, um ein von allen Beimengungen freies Präparat zu erhalten. In der That gelang es mir mit genannten Lösungsmitteln relativ nicht unbeträchtliche Verunreinigungen, zum großen Theil wohl aus unverändertem Jodcetyl bestehend, dem Calciumdicetylmalonat zu entziehen und so dasselbe vollständig jodfrei zu bekommen. Das Salz erschien in diesem Zustande als eine schaumige seideglänzende Masse. Sie wurde mit kochender Salzsäure zersetzt und die frei gemachte Säure mit Aether aufgenommen, worin sie ziemlich schwer löslich war. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein vollständig weißes krystallinisches Product, welches den Schmelzpunkt 83° zeigte und bei einer zur vorläufigen Orientirung angestellten Elementaranalyse 2 pC. zu wenig Kohlenstoffgehalt ergab. Es lag hiernach die Befürchtung nahe, daß sich gleichzeitig mit dem disubstituirten Producte noch etwas monosubstituirtes gebildet haben möchte, deren Trennung erhebliche Schwierigkeiten bereiten konnte. Ein Löslichkeitsversuch vorliegenden Körpers in absolutem Alkohol ergab jedoch sofort auffallende

Schwerlöslichkeit der Hauptmasse, und so gelang es durch fractionirte Krystallisation schliesslich ein Product mit dem constanten Schmelzpunkt 86 bis 87° (uncorr.) zu erhalten, welches bei der Verbrennung für die Formel der Dicetylmalonsäure befriedigend stimmende Zahlen lieferte.

I. 0,1275 g (Schmelzpunkt 85°) gaben 0,1374 H₂O und 0,8520 CO₂.

II. 0,1045 g (Schmelzpunkt 86 bis 87°) gaben 0,1137 H₂O und 0,2913 CO₂.

	Berechnet für C ₂₆ H ₅₂ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	76,09	75,30	76,02
H	12,32	11,97	12,08

Die Dicetylmalonsäure

scheidet sich bei langsamem Verdunstenlassen des Alkohols, in welchem sie in der Wärme gelöst wird, in Aggregaten ab, die aus einer Vereinigung kleiner Kryställchen zu bestehen scheinen, indessen mikroskopisch betrachtet nur deutliche krystallinische Structur besitzen. Sie zeigte bei wiederholten Darstellungen stets den Schmelzpunkt 86 bis 87° (uncorr.).

Dicetylmalonsaures Silber, C₂₅H₅₀O₄Ag. — Die Darstellung gelang nach mehreren erfolglosen Versuchen nur auf folgende Weise. Die in heissem Alkohol zur Lösung gebrachte Säure wurde soweit mit Alkohol versetzt, dass nach dem Erkalten, auch bei Zusatz von alkoholischem Ammoniak, durch das schwer lösliche Ammoniumsalz keine Trübung mehr eintrat. Um sicher das Ammoniumsalz zu erhalten wurde stark alkalisch gemacht und, da alkoholisches Silbernitrat keine Fällung gab, mit sehr verdünnter alkoholischer Salpetersäure der grösste Theil des Ammoniaks abgestumpft, worauf sich

ein dicker flockiger weißer Niederschlag abschied. Derselbe wurde auf dem Filter bis zur vollkommenen Entfernung des anhängenden Silbernitrats mit Wasser ausgewaschen. Das lufttrockne, übrigens lichtbeständige Salz lieferte jetzt für die Formel des dicetylmalonsauren Silbers zwar nicht sehr gut stimmende, aber das Vorliegen der betreffenden Verbindung doch genügend erweisende Zahlen.

0,1316 g gaben 0,1075 H_2O , 0,2609 CO_2 und 0,0359 Ag.

	Berechnet für $C_{24}H_{36}O_4Ag_2$	Gefunden
C	54,83	54,06
H	8,62	9,07
Ag	28,19	27,28.

Darstellung der Dicetylessigsäure.

Die Kohlensäureabspaltung, behufs Ueberführung der Dicetylmalonsäure in die entsprechende Dicetylessigsäure, wurde genau in der oben geschilderten Weise vorgenommen und vollzog sich auch hier der Proceß außerordentlich glatt. Die Zersetzung begann bei circa 150° und war bei 170° vollendet. Das zurückgebliebene Oel erstarrte alsbald zu einer spröden feinschuppigen Masse, welche sich ebenfalls in absolutem Alkohol sehr schwer löslich zeigte und daher selbst aus wenig concentrirter heißer Lösung sofort beim Erkalten als amorpher Niederschlag herausfiel. Bei langsamem Abkühlenlassen einer solchen Lösung wurde jedoch schließlich auch ein krystallinisches Product erhalten, dessen Analyse die Reinheit der gesuchten Säure erwies.

I. 0,1388 g gaben 0,1635 H_2O und 0,4055 CO_2 .

II. 0,1199 g „ 0,1395 „ „ 0,3518 „

	Berechnet für $C_{24}H_{36}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	80,32	79,67	80,02
H	13,39	13,08	12,92.

Die *Dicetylessigsäure* schmilzt constant zwischen 69 und 70° (uncorr.) zu einem wasserhellen Oel, das bei 63° zu erstarren beginnt.

Dicetylessigsäures Silber, $C_{34}H_{67}O_2Ag$. — Dasselbe konnte ebenfalls nur auf dem bei der Dicetylmalonsäure beschriebenen Wege und auch so nicht absolut rein, sondern wahrscheinlich noch mit einer Spur beigemischter Säure erhalten werden. Das Salz ist amorph, lichtbeständig und gab, im Exsiccator getrocknet, bei der Elementaranalyse folgende Werthe.

0,1306 g lieferten 0,1297 H_2O , 0,3203 CO_2 und 0,0213 Ag.

	Berechnet für $C_{34}H_{67}O_2Ag$	Gefunden
C	66,35	66,85
H	10,89	11,03
Ag	17,56	16,31.

Aus der Zusammenfassung vorstehender Untersuchungen ergeben sich im wesentlichen folgende Resultate :

1) Die Einführung der Cetylgruppe in den Acetessigester ist zwar noch möglich und durch die erhaltene Cetylessigsäure nachgewiesen, allein der Verlauf der Reactionen geht weder so glatt, noch so leicht vor sich, wie die Einführung kohlenstoffärmerer Reste in das Acetessigester-molecul.

2) Die Substitution eines oder beider Wasserstoffatome des Malonsäureesters durch Cetyl gelingt bedeutend leichter und bietet das Verhalten der cetylmalonsauren Salze eine bequemere Reinigungsmethode.

3) Cetyl- und Dicetylmalonsäure spalten sich beim Erhitzen quantitativ in Kohlensäure und die entsprechenden cetyl-substituirten Essigsäuren.

4) Die Cetylessigsäure ist nicht, wie ursprünglich vermuthet wurde, mit der Stearinsäure der Fette identisch, sondern ein neues Isomeres. Während die *Stearinsäure* bei 69,5 bis 70° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt der *Cetylessig-*

säure zwischen 63 und 64°, derjenige der *Isostearinsäure* oder *Diocetyllessigsäure* dagegen bei 38,5° *).

5) Auffallenderweise stimmt der Schmelzpunkt der Diocetyllessigsäure $\text{CH}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ mit dem der Stearinsäure überein.

---

75) Ueber die zwischen dem Naphtalin und dem Acenaphten siedenden Steinkohlentheeröle.

1) Methylnaphtalin und das angebliche Diphenyl;

von *Friedrich Reingruber*.

(Aus der Dissertation des Verfassers, Würzburg 1880.)

Der Steinkohlentheer, vor 40 Jahren kaum in das Bereich chemischer Untersuchung gezogen, ist heute nach allen Richtungen hin so eingehend durchforscht, dafs es schwer fällt, den zahlreichen bereits bekannten Bestandtheilen noch neue anzureihen. Indefs ist die grofse Reihe der Theerproducte durchaus nicht geschlossen. Es sind vorzugsweise die flüssigen, meist zwischen Naphtalin und Acenaphten siedenden Oele, deren Isolirung und Bearbeitung trotz mannigfacher darauf verwendeter Mühe noch nicht befriedigend gelungen ist.

Bis zum Jahre 1865 hatte man fast nur den niedrig (etwa bis 200°) siedenden Bestandtheilen, dem sogenannten leichten Steinkohlentheeröl, von Seiten der Chemiker Aufmerksamkeit geschenkt und dieselben auch ziemlich vollständig isolirt und untersucht. Von den höher siedenden Kohlenwasserstoffen des Theers waren Naphtalin, Chrysen und Pyren nachgewiesen worden. Ausserdem hatte *Fritzsche* im Jahre

---

*) Diese Annalen **304**, 12.