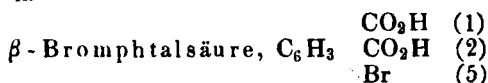


eine vollständige und das gesammte filtrirte Product ist in Alkalien leicht löslich; aus dieser Lösung wird es dann mittelst Salzsäure als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und bei 110° getrocknet schmilzt diese Säure bei 187° , sie sublimirt leicht in Nadeln löst sich leicht in Alkohol, dagegen sehr wenig in siedendem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7O_2Br$
C	44.76	44.65 pCt.
H	3.72	3.26 „
Br	37.48	37.21 „

Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht sie in



über. Letztere ist in warmem Wasser sehr löslich; im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet, schmilzt sie bei 168° ; durch Destillation erhält man das bei $297\text{—}301$ siedende und bei 102 bis 104° schmelzende Anhydrid, welches durch Sublimation Nadeln vom Schmelzpunkt $106\text{—}108^{\circ}$ giebt. Mit Resorcin erhitzt bildet es ein Fluoresceïn.

70 g reines Bromtoluidin gaben 60 g Nitril und dann 56 g Bromtoluylsäure und 53 g rohe Bromphtalsäure.

Wenn ich diese Untersuchung trotz ihrer Unvollkommenheit veröffentlichte, so ist es, weil ich nicht weiss, ob ich sie weiter werde fortführen können.

Genf, im März 1887, Universitätslaboratorium.

218. J. Lwoff: Ueber einige in der Harzessenz vorkommende Fettsäuren.

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon im Jahre 1880¹⁾ hat W. Kelbe auf das Vorhandensein einiger Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ in der Harzessenz hingewiesen und später²⁾ gezeigt, dass in dem Säuregemisch Isobuttersäure und Capronsäure vorkommt. Die letztere hat er in Gemeinschaft mit

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1157.

²⁾ Diese Berichte XV, 308.

C. Warth ¹⁾ näher untersucht und als Methylpropyleessigsäure erkannt. Um über die Natur der übrigen Säuren der Harzessenz einige Klarheit zu erhalten, habe ich mich bemüht, eine grössere Menge des erwähnten Säuregemisches zu gewinnen. Hr. A. Heck in Neustadt an der Haardt hatte die Güte, mir in seiner Fabrik eine grosse Menge dieses Säuregemisches durch Auswaschen der Harzessenz mit Natronlauge darzustellen, und stellte mir auch eine grössere Quantität eines sauren Wassers, welches bei der trockenen Destillation des Colophoniums entsteht, zur Verfügung. Ich unterlasse nicht, dem genannten Herrn auch an dieser Stelle dafür meinen Dank auszusprechen.

Ehe ich zur Beschreibung des Säuregemisches übergehe, möchte ich die des erwähnten sauer reagirenden Theerwassers vorausschicken. Bei der trockenen Destillation organischer Substanzen entsteht bekanntlich sehr häufig Methylalkohol; es lag demnach nahe, denselben auch unter den Zersetzungsproducten, die bei der trockenen Destillation des Colophoniums entstehen, zu suchen. Wenn er überhaupt entstand, so musste er voraussichtlich in dem Theerwasser enthalten sein. Der Weg, den ich einschlug zur Aufsuchung des Methylalkohols, war schon beschrieben ²⁾.

Die Flüssigkeit nun, aus welcher der Methylalkohol abdestillirt war, wurde, um die darin etwa vorhandenen Säuren zu gewinnen, abgedampft, bis an der Oberfläche eine Krystallhaut erschien. Dann liess ich erkalten, schöpfte die Krystalle aus, presste dieselben ab und verdampfte die Mutterlauge weiter, bis endlich nichts mehr krystallisirte. Bei der Untersuchung der ausgeschiedenen Salze stellte sich nun heraus, dass dieselben alle aus mehr oder weniger reinem Calciumacetat bestanden.

Die schliesslich übrig gebliebene Mutterlauge schied zwar auf Zusatz von Salzsäure kleine Mengen eines Oeles aus, welches den Geruch der höheren Homologen der Reihe $C_n \cdot H_{2n+1} \cdot CO_2H$ zeigte, aber die Menge desselben reichte zu einer weiteren Untersuchung nicht aus. Hierauf habe ich eine Flüssigkeit untersucht, welche bei dem Waschen des rohen Harzöls mit Natronlauge erhalten wird. Diese Lauge lässt sich mit Aetzkali wieder ätzend machen, so dass man sie wiederholt zum Waschen des Harzöls benutzen kann. In ihr können natürlich solche Säuren, die mit Calcium unlösliche Salze bilden, nicht mehr vorhanden sein.

Die Lauge, die mir zur Verfügung stand, enthielt noch grosse Mengen Aetznatron. Um dies zu entfernen, wurde sie mit Schwefelsäure beinahe neutralisirt und dann eingedampft. Das beim Erkalten

¹⁾ Dissertation Karlsruhe 1882 »Ueber die im Harzöl vorkommende Capronsäure.

²⁾ Diese Berichte XVI, 351.

auskrystallisirende Natriumsulfat wurde entfernt und die Mutterlauge wiederholt eingedampft, so lange noch Natriumsulfat auskrystallisirte. Dann erst wurde sie mit Schwefelsäure sauer gemacht. Auch hier schied sich ein braunes nach Capronsäure riechendes Oel ab, dessen Menge aber ebenfalls zu einer eingehenderen Untersuchung nicht ausreichte. Das ausgeschiedene Oel wurde mit meinem eigentlichen Untersuchungsmaterial vereinigt. Dieses war in der Fabrik des Herrn Heck in der Weise erhalten worden, dass etwa 25 Ctnr. rohe Harzessenz in einem geeigneten Rührapparat mit Natronlauge im Ueberschuss gewaschen wurden. Die in der Ruhe sich absetzende wässrige Lösung lieferte auf Zusatz von Salzsäure das Säuregemenge, welches mir zur Untersuchung vorlag. In diesem Säuregemenge sind noch solche Säuren vorhanden, welche mit Natrium Salze bilden, die in einer concentrirten Kochsalzlösung nicht löslich sind. Um diese Säure abzuscheiden, wurde das Säuregemisch in Natronlauge gelöst und diese Lösung mit soviel einer concentrirten Kochsalzlösung versetzt, bis ein weiterer Zusatz keine Ausscheidung mehr hervorbrachte. Von diesen Abscheidungen wurde die überstehende Lösung getrennt und dann erst mit Salzsäure angesäuert.

Die saure Flüssigkeit wurde schliesslich so lange destillirt, bis das Destillat nur noch schwach den Geruch der höheren Fettsäuren zeigte. Auf dem Destillat schwammen die Fettsäuren in Gestalt eines farblosen Oels. Das von diesem Oel getrennte wässrige Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und eingedampft. Die concentrirte Lösung wurde dann wieder sauer gemacht und das sich dabei abscheidende Oel mit der Hauptmenge vereinigt. Behufs weiterer Untersuchung wurden die Säuren in ihre Aethylester verwandelt, zunächst wegen ihres zweifelhaften und sehr haftenden Geruchs, und dann weil sich die Ester wegen ihres wesentlich niedrigeren Siedepunktes besser zur fractionirten Destillation eignen. Zu dem Zweck wurden die durch Schütteln mit Chlorcalcium getrockneten Säuren in absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Das so erhaltene Estergemisch wurde durch Waschen mit Wasser und Natriumcarbonat von Alkohol und Salzsäure befreit, getrocknet und mit Dephlegmator und Thermometer fractionirt destillirt. Es begann schon unter 100° C. zu sieden, während die letzten Theile über 250° siedeten. Durch blosse Destillation aber die einzelnen Ester rein zu erhalten ist fast unmöglich, wenigstens würde das eine sehr langwierige und zeitraubende Arbeit sein. Zweckmässiger schien es, aus den Estern feste Verbindungen der Säuren darzustellen, welche sich durch Umkrystallisiren reinigen lassen, und deren Reinheit auch leicht erkannt werden kann. Dazu eignen sich die meistens gut krystallisirenden Säureamide, deren Reinheit leicht an ihrem Schmelzpunkt erkannt werden kann. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt,

durch die Destillation Fractionen zu erhalten, die nur annähernd constant sieden. Die Fractionen wurden dann verseift und die wieder erhaltenen freien Säuren nach der Methode von A. W. Hofmann ¹⁾ in ihre Amide verwandelt. Die Verseifung der Ester mittelst Kalihydrat wurde mit der kürzlich von C. Warth ²⁾ angegebenen Modification in der Weise ausgeführt, dass die Ester in etwa dem gleichen Volum Alkohol gelöst wurden. In diese zum Sieden erhitzte Lösung wurde nun soviel siedendes Wasser gegossen, dass sie bei Siedehitze noch klar blieb. Die nun hineingeworfenen Stückchen von Kaliumhydrat riefen, so lange noch Ester vorhanden war, eine stürmische Reaction hervor, die immer schwächer wurde, je mehr der Geruch des Esters verschwand, bis sie endlich zugleich mit dem Verschwinden des Geruchs des Esters ganz aufhörte. Die alkalische Flüssigkeit wurde dann durch Abdampfen von Alkohol befreit, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Säuren mittelst Salzsäure abgeschieden. Man erhält so die Säuren sehr schnell und fast farblos. Die Säuren wurden nun mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in ihre Ammoniumsalze verwandelt. Diese endlich wurden durch 5- bis 6stündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 230—250° C. in Säureamide übergeführt. Nach diesem Verfahren wurden folgende Säuren aufgefunden.

Valeriansäure, $C_4H_9 \cdot COOH$,

wurde aus dem Ester-Gemisch, welches von 157—163° siedete, nach dem beschriebenen Verfahren erhalten. Die Säure, ohne dass sie weiter gereinigt wäre, wurde in ein Rohr gebracht, dort in Ammoniumsalz verwandelt, dann das Rohr geschlossen und 5—6 Stunden lang auf 250° erhitzt. Der nach dem Erkalten feste Inhalt des Rohrs wurde in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Aus der erhaltenen Lösung krystallisirte das Amid in farblosen, glänzenden Blättchen aus. Es ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, leicht löslich in kaltem Wasser. Es schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser bei 86—87° C.

0.2446 g lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0.0336 g Ammoniak.

Ber. für $C_4H_9CO \cdot NH_2$

Gefunden

N 13.861

13.736 pCt.

Durch einen Unglücksfall verlor ich so viel Material, dass es mir leider nicht möglich war, festzustellen, welche Valeriansäure hier vorlag. Dem Schmelzpunkt des erhaltenen Amides nach zu urtheilen, ist die Valeriansäure des Harzöls aber weder die gewöhnliche Iso-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2725, XV, 407, 752, 762, 977.

²⁾ C. Warth, Ueber die in der Harzessenz vorkommende Capronsäure. Dissertation Karlsruhe 1882.

oder Fuselöl-Säure (der Schmelzpunkt des Amids dieser Säure liegt bei 126°) noch die Isobutylameisensäure (der Schmelzpunkt des Isobutylameisensäureamids liegt bei 135°). Es ist auch wahrscheinlich, dass im Harzöl nicht nur die eine Valeriansäure vorkommt, aus dem oben angeführten Grunde ist es mir aber nicht möglich, darüber sicheren Aufschluss zu geben.

Von dem Theile des Estergemisches, welcher zwischen 170 bis 175° siedete, besass ich eine etwas grössere Menge, so dass ich von der aus ihm erhaltenen Säure, einer Heptylsäure, einige Derivate darstellen konnte, durch deren Untersuchung ich zu der Ueberzeugung gelangte, dass von den 17 theoretisch möglichen Heptylsäuren hier diejenige vorlag, welche man gewöhnlich mit dem Namen Oenanthylsäure bezeichnet, und die gewöhnlich durch Oxydation ihres Aldehydes, des Oenanthols, gewonnen wird. Diese Säure ist die normale Heptylsäure, weil sie sowohl aus dem normalen Heptyljodür¹⁾ als auch durch Oxydation des normalen Heptylalkohols entsteht²⁾. Demnach ist also auch die im Harzöl vorkommende Heptylsäure die normale

Oenanthylsäure, $C_6H_{13} \cdot COOH$;

wurde gewonnen aus dem vorhin erwähnten Theil des Estergemisches, indem derselbe mit Kalihydrat verseift und aus der erhaltenen Lösung des Kalisalzes die Säure, nachdem der Alkohol vorher verjagt war, mit Salzsäure abgeschieden wurde. Diese Säure wurde in das Ammoniumsalz verwandelt und das erhaltene Ammoniumsalz in das Amid übergeführt. Dieses Amid wurde wiederholt umkrystallisirt, und dann durch Kochen mit Barytwasser in das Baryumsalz verwandelt. Aus der Lösung dieses Salzes endlich wurde die jetzt reine Säure durch Salzsäure wieder abgeschieden und mit Wasserdampf abdestillirt. Die erhaltene Säure bildet dann eine bei gewöhnlicher Temperatur ölige Flüssigkeit. Sie siedete bei 219—222° und erstarrte in einer Kältemischung bei etwa —16° C. rasch zu einer blättrig krystallinischen Masse.

0.2183 g lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.2146 g Wasser und 0.5162 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
H	10.769	10.9 pCt.
C	64.615	64.502 „

Oenanthylsäureamid, $C_6H_{13}CO \cdot NH_2$, bildet nach schon früher beschriebener Methode in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem sehr leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 94—95° schmelzen.

0.272 g lieferten mit Natronkalk geglüht 0.0294 g Ammoniak.

¹⁾ Franchimont, Ann. Chem. Pharm. 165, 237.

²⁾ Schorlemmer, Ann. Chem. Pharm. 161, 279 und 170, 141.

	Berechnet	Gefunden
N	10.852	10.809 pCt.

Oenanthylsäureanilid, $C_6H_{13}CO \cdot NH C_6H_5$, wurde erhalten nach der Methode von W. Kelbe¹⁾ durch Erhitzen des Heptylsäureamids mit der berechneten Menge Anilin. Es wurde eine beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse erhalten, die in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether sehr leicht löst. Aus Petroleumäther krystallisirt das entstandene Anilid in langen, glänzenden Nadeln, die bei $70 - 71^\circ C.$ schmelzen.

0.195 g lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.013519 g Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	6.829	6.932 pCt.

Oenanthylsäureäthylester, $C_6H_{13}COOC_2H_5$, bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch, welche zwischen 186 und $188^\circ C.$ siedete.

0.191 g lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.1871 g Wasser und 0.477 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
H	11.3923	11.461 pCt.
C	68.3540	68.122 „

Oenanthylsaures Baryum, $(C_6H_{13}COO)_2Ba$, krystallisirt in dünnen, wasserfreien Blättchen. Dieses Salz ist dadurch interessant, dass eine kalt gesättigte Lösung (ähnlich wie die des Calciumsalzes der im Harzöl vorkommenden Capronsäure) sich beim Erhitzen trübt und wieder Salz ausscheidet in Form einer zähen Masse, die aus der Lösung gewonnen beim Erkalten krystallinisch wird.

0.321 g lieferten mit Schwefelsäure abgeraucht 0.1886 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	34.683	34.53 pCt.

Oenanthylsaures Kupfer, $C_6H_{13}COO)_2Cu$, scheidet sich in Form eines grünen Niederschlages ab, der in Wasser sehr schwer löslich ist. In Alkohol löst er sich ziemlich leicht, konnte aber aus dieser Lösung nicht krystallisirt erhalten werden.

0.211 g verwandelten sich durch Glühen unter Zusatz von Salpetersäure in 0.0523 g Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Cu	19.75	19.81 pCt.

Oenanthylsaures Zink, $(C_6H_{13}COO)_2Zn$, fällt in Form eines farblosen Niederschlages nieder, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leichter löslich ist.

0.3224 g lieferten 0.100 g Zinkoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Zn	25.077	24.923 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1199.

Die Menge der jetzt noch zu untersuchenden Fractionen des Estergemisches war bei weitem nicht so bedeutend, als derjenigen, in denen die Capronsäure und die Oenanthylsäure vorkommt. Die Untersuchung liess sich hier auch sehr viel schwieriger durchführen als die vorhergehende, denn die Ausbeute an krystallisirbaren Säureamiden wurde hier so gering, dass ich mich gezwungen sah, mich auf den blossen Nachweis noch einiger Säuren von bestimmter Zusammensetzung zu beschränken. So lieferte der von 192—195° siedende Theil des Estergemisches bei bekannter Behandlung ein Octylsäureamid, $C_7H_{15}CONH_2$, welches ziemlich schwer löslich ist in kaltem, leichter in heissem Wasser. Es krystallisirte in glänzenden, farblosen Blättchen, die bei 84—85° C. schmelzen.

0.2221 g lieferten 0.0214 g Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
N	9.79	9.655 pCt.

Nonylsäureamid, $C_8H_{17}CO.NH_2$, welches sich schwer in kaltem, leichter in heissem, noch leichter aber in ammoniakhaltigem Wasser löst. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, die bei 77—78° C. schmelzen.

0.361 g lieferten 0.0217 g Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
N	8.917	8.782 pCt.

Die bei 208—220° C. siedende Fraction lieferte endlich Undecylsäureamid, $C_{10}H_{21}CO.NH_2$, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem ammoniakhaltigen Wasser leichter lösliche, glänzende Blättchen, die bei 80—81° C. schmelzen.

0.280 g lieferten 0.021 g Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
N	7.567	7.50 pCt.

Chemisches Laboratorium Karlsruhe.

219. Ph. Brunner und Otto N. Witt: Ueber einige Derivate des Benzidins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März von Herrn Witt.)

Seit einigen Jahren haben die Amidosubstitutionsproducte des Diphenyls ein grösseres Interesse dadurch erlangt, dass sie in der Farbentechnik eine hervorragende Anwendung gefunden haben. Trotzdem sind nur wenige derselben dargestellt worden, und wir kennen daher nur zwei Monamine und drei Diamine.