

Lösungsmittel erhielten wir sie in hübschen Krystallen; die noch nicht ganz reine Säure färbt sich beim Aufbewahren an der Luft resp. im Exsiccator dunkel; an dem reinen Product wurde eine derartige Veränderung nicht wahrgenommen. Von Salzen der Furfurallävulinsäure haben wir bis jetzt das nicht sehr lichtempfindliche Silber-, sowie das Calciumsalz, beide aus den entsprechenden Carbonaten, dargestellt.

0.1850 g des bei gelinder Wärme getrockneten, schwach röthlich gefärbten Silbersalzes gaben geglüht 0.0659 g oder 35.62 pCt. metallischen Silbers; für die Formel  $C_{10}H_9O_4Ag$  berechnen sich 35.87 pCt. Silber. Das Calciumsalz,  $(C_{10}H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$ , krystallisiert in gelb gefärbten Nadeln und nimmt beim Erhitzen auf 105° eine dunkle Farbe an, die der des (festen) Kaliumpermanganats ähnlich ist; gleichzeitig scheint sich das Salz zu zersetzen.

0.3448 g lufttrockener Substanz gaben 0.0406 g, Calciumoxyd = 11.77 pCt., berechnet 12.12 pCt.

Wir beabsichtigen die Furfurallävulinsäure eingehend zu untersuchen und zunächst auch mittelst der Perkin'schen Reaction darzustellen. Besonders interessirt uns das Verhalten der Säure bei der Destillation. Falls die Condensation der Lävulinsäure mit dem Furfurol in analoger Weise verläuft, wie mit dem Benzaldehyd, käme der neuen Säure die Formel  $C_4H_3OCH:C(COCH_3)(CH_2COOH)$  zu.

Stuttgart, im August 1891.

Laboratorium der technischen Hochschule.

**451. Carl Hell und Joseph Sadomsky: Ueber Cyanstearinsäure, Hexadekylmalonaminsäure und Hexadekylmalonsäure.**

(Eingegangen am 15. August.)

Ebenso leicht, wie gegen die Oxy-, Amido-, Anilido- etc. Radikale wird das Bromatom der Monobromstearinsäure<sup>1)</sup> auch gegen die Cyangruppe ausgetauscht.

Zur Darstellung der Cyanstearinsäure,  $CH_3(CH_2)_{15}CH(CN)COOH$ , wurde die  $\alpha$ -Bromstearinsäure wieder esterifiziert, der Aethylester in Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der theoretischen Menge fein gemahlenen Cyankaliums (auf 50 g Ester, 14 g Cyankalium, das vorher in möglichst wenig warmem Wasser aufgelöst war) versetzt und die Mischung im Rundkolben, der mit Rückflusskühler verbunden war, auf dem Wasserbade 5—6 Tage lang erhitzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 2388.

Schon nach eintägigem Erhitzen bräunt sich die ursprüngliche Flüssigkeit ziemlich stark, und am Ende des fünften oder sechsten Tages ist die Farbe derselben ganz braunschwarz geworden, und das gleiche Aussehen hat auch der körnig-kristallinische Niederschlag, aus Bromkalium und dem Kaliumsalz der Cyanstearinsäure bestehend, angenommen.

Bei der von uns gewählten Concentration der alkoholischen Lösung ist die Cyanstearinsäure fast vollständig im Niederschlag enthalten, während in der Lösung nach Entfernung des Alkohols nur Huminkörper und harzige Produkte sich vorfinden.

Dieser Niederschlag wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Alkohol gut ausgewaschen, abgesaugt, vom Alkohol befreit, mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure zersetzt, wobei sich eine geringe Menge brauner Huminsubstanz ausscheidet, die durch Filtriren beseitigt werden kann.

Durch Ausschütteln mit Aether liess sich leicht die organische Säure isoliren, und nach Entfernung des Aethers durch Umkristallisiren aus Eisessig in Form gelblicher seidenglänzender Krystalle erhalten.

Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe aus einer Mischung von Alkohol und Petroläther bis zur Erreichung eines constanten Schmelzpunktes umkristallisiert.

Auf diese Weise dargestellt, bildet die Cyanstearinsäure schöne, perlmutterglänzende, durchscheinende Blättchen oder Prismen, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig lösen, in Petroläther aber kaum löslich sind, d. h. wenn die Cyanstearinsäure ganz rein ist; die unreine Säure löst sich darin in erheblicher Menge auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 83.5°.

Die Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat:

0.2190 g Substanz gaben 0.5920 g Kohlensäure und 0.2210 g Wasser.

0.2725 g Substanz gaben bei 740.1 mm Barom. und 18.5° 11.6 ccm Stickstoff.

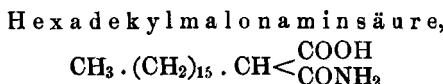
Die Formel C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub> verlangt		Gefunden
C	73.79	73.72 pCt.
H	11.33	11.21 >
N	4.53	4.77 >

Beim Erhitzen zersetzt sich die Cyanstearinsäure unter Kohlenstoffabspaltung und geht in das Stearonitril C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>.CN über.

Die Kohlensäureentwicklung beginnt erst gegen 200°; bei 220 bis 225° ist sie am lebhaftesten und bei 250° kann man die Zersetzung als vollendet betrachten.

Das zurückbleibende Stearonitril ist bräunlich gefärbt; durch Umkristallisiren aus Alkohol lässt es sich jedoch leicht rein erhalten und zeigt dann den Schmelzpunkt 41—42°, wie er auch von Krafft

und Stauffer<sup>1)</sup>, die dasselbe aus dem Stearinsäureamid mittels Phosphorpentoxid erhalten haben, angegeben wird.



Die Cyanstearinsäure lässt sich durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali oder Natron in die zweibasische Hexadekylmalonsäure überführen; unterbricht man jedoch die Einwirkung des alkoholischen Kalis ehe diese Ueberführung vollständig eingetreten ist, so lässt sich eine intermediäre Verbindung, die Hexadekylmalonaminsäure in grosser Menge erhalten. Nach 2 — 3 Tagen dauernden Kochens ist hauptsächlich die Malonaminsäure, nach 6 — 7 Tagen fast ausschliesslich die zweibasische Säure entstanden. Die Isolirung der Malonaminsäure von der unverändert gebliebenen Cyanstearinsäure bezw. der durch weitergehende Reaction entstandenen Hexadekylmalonsäure lässt sich bei der verhältnissmässigen Schwerlöslichkeit der Malonaminsäure in Aether leicht erreichen.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Säuren mit viel Aether aufgenommen.

Schon nach kurzer Zeit scheidet sich die in Aether viel schwerer lösliche Aminosäure in seidenglänzenden Blättchen ab, welche rasch abfiltrirt und aus einer Mischung von Ligroin und wenig Alkohol umkrystallisiert wurden. Diese in schönen, zarten, seideglänzenden Schuppen krystallisirende Substanz konnte leicht als die Hexadekylmalonaminsäure  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$  charakterisiert werden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.2385 g Substanz gaben 0.6078 g Kohlensäure und 0.2470 g Wasser.  
 0.3010 g Substanz gaben bei 739.9 mm Barom. und 20° 12.2 ccm Stickstoff.

Ber. nach der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{NO}_3$	Gefunden
C 69.72	69.50 pCt.
H 11.32	11.51 »
N 4.28	4.50 »

Die Hexadekylmalonaminsäure ist löslich in warmem Alkohol, Aether, in heissem Benzol; schwer löslich in Ligroin.

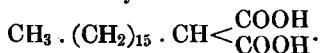
Da schon unterhalb der Schmelztemperatur eine Abspaltung von Kohlensäure erfolgt, wodurch die Aminosäure in das bei 108° schmelzende Stearinsäureamid übergeführt wird, so liess sich ihr Schmelzpunkt nicht bestimmen.

Wie bei der Cyanstearinsäure wurde auch hier die Temperatur, bei welcher die Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung erfolgt, durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1730.

vorsichtiges Erhitzen im Schwefelsäurebade genauer festgestellt. Während bei der Cyanstearinsäure erst gegen  $200^{\circ}$  die Kohlensäureabspaltung beginnt, bei  $220-225^{\circ}$  lebhaft wird und bei  $250^{\circ}$  als vollendet betrachtet werden kann, tritt bei der Malonaminsäure die Kohlensäureabspaltung schon bei  $130^{\circ}$  ein, um bei  $135^{\circ}$  das Maximum zu erreichen und bei  $145$  bis  $150^{\circ}$  als vollendet angesehen werden zu können. Die Hexadekylmalonaminsäure ist dabei in das zuerst von Carlet<sup>1)</sup> aus Stearin-säureäthylester und alkoholischem Ammoniak bei  $100^{\circ}$ , dann von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> aus demselben Ester und wässrigem Ammoniak bei  $180^{\circ}$ , ferner von Krafft und Stauffer<sup>3)</sup> aus Stearin-säurechlorid und Ammoniak erhaltene Stearin-säureamid  $C_{18}H_{36}O\text{NH}_2$  übergegangen. Der Rückstand im Röhrchen schmolz bei  $108^{\circ}$ , während Carlet für den Schmelzpunkt des Stearin-säureamids  $107.5^{\circ}$ , Krafft und Stauffer  $108.5$  bis  $109^{\circ}$  angeben.

### Hexadekylmalonsäure,



Durch erneutes, nochmals 3—4 Tage dauerndes Kochen der Hexadekylmalonaminsäure mit alkoholischem Kali oder durch 6—7 tägliches Kochen der Cyanstearinsäure mit überschüssigem alkoholischem Kali oder Natron gehen die genannten Säuren unter Ammoniakentwicklung in die zweibasische Hexadekylmalonsäure über.

Auf eine bestimmte Menge von Cyanstearinsäure wurde fast das Doppelte der theoretisch verlangten Menge Kalihydrat angewendet.

Die Säure und das feste Kali wurden in Alkohol gelöst und im Rundkolben, mit Rückflusskühler verbunden, auf dem Wasserbade 6—7 Tage lang erhitzt. Schon nach 3—4 Stunden beginnt die Verseifung und die Ammoniakentwicklung fängt an sich bemerklich zu machen, um mit jeder Stunde deutlicher zu werden. Nach 3—4 Tagen nimmt die Ammoniakentwicklung allmählich ab; nach 6—7 Tagen war die Entwicklung kaum noch wahrzunehmen. Das Kochen wurde hierauf unterbrochen, der Alkohol abdestillirt, der zurückgebliebene Rückstand mit Wasser aufgenommen, erwärmt und mit Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde mit Aether ausgezogen, der Aether nachher abdestillirt und der Rückstand in heissem Eisessig gelöst und bis zum constanten Schmelzpunkt umkristallisiert.

Aus diesem Lösungsmittel wurde die Hexadekylmalonsäure in Form von schönen, glänzenden, spitzen, rhombischen Krystalltäfelchen

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1859, S. 367.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 984.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1730.

erhalten, die bei 121.5—122° schmolzen. Im weniger reinen Zustande sieht die Malonsäure pulvelförmig oder körnig aus.

Die Hexadekylmalonsäure ist leicht löslich in Aetheralkohol; beim Erwärmen leicht löslich in Benzol und Eisessig; so gut wie unlöslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Eine Elementaranalyse der freien Malonsäure, sowie eine Reihe von Salzen lieferten bei der Analyse Zahlen, welche gut für die zweibasische Säure stimmen:

0.2030 g Substanz gaben 0.5140 g Kohlensäure und 0.2055 g Wasser.

Die Formel C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> verlangt		Gefunden
C	69.51	69.25 pCt.
H	10.97	11.04 »

Die Hexadekylmalonsäure schmilzt zwischen 121.5 und 122°. Beim stärkeren Erhitzen, nämlich gegen 142°, beginnt die Kohlensäureabspaltung, um bei 160 — 165° das Maximum zu erreichen; bei 175 — 180° ist der Process vollendet. Die Säure ist dadurch in die gewöhnliche Stearinsäure vom Schmelzpunkt 69° übergegangen.

Die Hexadekylmalonsäure ist identisch mit der von Guthzeit<sup>1)</sup> durch Behandeln von Malonsäureester mit Natrium und Cetyljodid erhaltenen Cetylmalonsäure, welche aus Alkohol in feinen Körnern krystallisiert und nach Krafft<sup>2)</sup> bei 120—121° schmilzt.

Diese Idendität ist in sofern von grosser Bedeutung, als sie aufs Bestimmteste beweist, dass die aus unserer Bromstearinsäure erhaltenen Derivate den α-Substitutionsproducten der Stearinsäure angehören.

Von Salzen der Hexadekylmalonsäure wurden die folgenden näher untersucht:

Das Baryumsalz wurde durch Fällen einer alkoholischen, mit Ammoniak neutralisierten Lösung der freien Säure mit einer heissen alkoholischen Lösung von Baryumacetat als weisser Niederschlag erhalten, der getrocknet ein weisses, körnigkrystallinisches, wasserfreies Pulver darstellt, das in kaltem und warmem Wasser unlöslich ist.

Die Kohlensäureabspaltung beginnt erst oberhalb 270° resp. bei 290°.

Die Analyse ergab folgenden Baryumgehalt:

0.2153 g Substanz gaben 0.1088 g Baryumsulfat, entsprechend 29.67 pCt. Baryum.

Die Formel: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>. CH<<sup>COO</sup>><sub>2</sub> Ba verlangt 29.59 pCt. Baryum.

Das Cadmiumsalz wurde in analoger Weise, als schöner weisser, pulveriger Niederschlag erhalten.

Die Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung beginnt gegen 250°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 357.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1630.

**Cadmiumgehalt:**

Ber. für $C_{19}H_{34}O_4Cd$	Gefunden
Cd 25.57	25.32 pCt.

Das Zinksalz wird ebenfalls als blendendweisser, pulveriger Niederschlag abgeschieden, der sich gegen  $230^{\circ}$  unter Kohlensäureabspaltung zersetzt.

0.3045 g Substanz gaben 0.0646 g Zinkoxyd, entsprechend 17.01 pCt. Zink.  
Die Formel  $C_{19}H_{34}O_4Zn$  verlangt 16.62 pCt. Zink.

Das Kupfersalz stellte nach dem Trocknen ein helles, graugrünes Pulver dar, das beim Erhitzen auf  $210^{\circ}$  unter Kohlensäureabspaltung sich zersetzt.

**Kupfergehalt:**

Ber. für $C_{19}H_{34}O_4Cu$	Gefunden
Cu 16.28	16.01 pCt.

Das Silbersalz. Das auf dem üblichen Wege dargestellte Silbersalz erhielten wir in Form eines weissen, körnigen Pulvers, das sich schon gegen  $190^{\circ}$  unter Kohlensäureentwicklung zersetzt.

**Silbergehalt:**

Ber. für $C_{19}H_{34}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag 39.85	39.53 pCt.

**Auffallend ist folgende Erscheinung:**

Die Temperatur, bei welcher die genannten Salze sich zersetzen, differirt stets um etwa  $20^{\circ}$ .

Wie oben angegeben, zersetzt sich das

Baryumsalz	gegen $270-290^{\circ}$
Cadmiumsalz	» $250^{\circ}$
Zinksalz	» $230^{\circ}$
Kupfersalz	» $210^{\circ}$
Silbersalz	» $190^{\circ}$

Auch von besonderem Interesse ist die verschiedene Temperatur, bei welcher die Zersetzung der drei zusammengehörenden Säuren, Cyanstearinsäure, Hexadekylmalonaminsäure und Hexadekylmalonsäure, eintritt, das Maximum erreicht und sich vollendet.

Die am leichtesten zersetzbare Verbindung ist die Hexadekylmalonaminsäure (Beginn der Kohlensäureentwicklung  $130^{\circ}$ , am lebhaftesten  $135^{\circ}$ , vollendete Zersetzung  $145-150^{\circ}$ ), dann kommt die Hexadekylmalonsäure (Beginn der Zersetzung  $142^{\circ}$ , Maximum  $160-165^{\circ}$ , vollendete Zersetzung  $175-180^{\circ}$ ) und zuletzt die Cyanstearinsäure (Beginn der Kohlensäureentwicklung  $200^{\circ}$ , am lebhaftesten  $220-225^{\circ}$ , vollendete Zersetzung  $250^{\circ}$ ).

Zum Schluss stellen wir noch die wichtigsten Eigenschaften der bis jetzt untersuchten Derivate der Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure übersichtlich zusammen:

Myristinsäure				Palmitinsäure				Stearinsäure			
Aussehen	Schmp.	löslich in	Aussehen	Schmp.	löslich in	Aussehen	Schmp.	löslich in			
weisse, fett-glänzende mikroskop. Nadelchen	31°	Alkohol, Aether, Benzol	glänzende Krystall-schuppen	51.5—52°	Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin etc.	glänzende Nadeln oder vierseitige Tafeln	60°	Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin etc.			
Aethyllester . . .	—	—	Flüssigkeit	erstarrt bei niedriger Temperatur	ebenso	weisskörnige, zu Warzen vereinigte Nadeln	35—36°	ebenso			
α - Monobromsäure											
α - Oxsäure . . .	weisse, kry-stallinische Masse	51—51.5°	Alkohol, Aether, Benzol	kleine, glänzende, schuppige Krystalle	82—83°	ebenso	weisses Pulver ohne deutliche Krystallisation	84—85°	ebenso		
α - Amidosäure .	weises, kry-stallinisches Pulver	25.3°	Eisessig	weisses, kry-stallinisches Pulver	—	Eisessig, alkoholisches Kali	weisses, krystallinisches Pulver	121—122°	Eisessig, alkoholisches Kali		
α - Anilidosäure .	kalkähnliches weises Pulver	143°	Aether, Alkohol, Eisessig	weises Pulver	141—142°	Aether, Alkohol, Benzol	weiss körnig	84.5°	Aether, Alkohol, Eisessig		
α - Cyansäure . . .	—	—	farblose, seide-glänzende Blättchen	75—76°	perlmutter-glänzende Schuppen	83.5°					
Malonaminsäure .	—	—	perlmutter-glänzende Schuppen	130 u. 140°	Alkohol	zarte, seideglänzende Schuppen	ersetzt sich vor dem Schmelzen zwischen 130 u. 140°	ersetzt sich vor dem Schmelzen bei 130°	Alkohol, Aether, Benzol		
Malonsäure . . .	—	—	weises Pulver	117—118°	Alkohol Eisessig	glänzende, spitze rhombische Krystalleen	150 u. 160°	121.5—122°	Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig		

Ueber die noch fehlenden Myristinsäurederivate, sowie über die Derivate von weiteren Gliedern der Fettsäurereihe werden in dem hiesigen Laboratorium ergänzende Versuche angestellt.

Stuttgart, im August 1891.

Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

**452. G. Kraemer und A. Spilker: Ueber künstliche Mineralschmieröle, die Condensationsproducte des Allylalkohols mit den methylirten Benzolen.**

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Kraemer.]

Bei der Berichterstattung über unsere Untersuchungen<sup>1)</sup> der Verbindungen des Styrols mit den methylirten Benzolen wurde schon mündlich darauf hingewiesen, dass der eigenthümliche Vorgang dabei möglicherweise etwas Licht in das bisher noch völlig dunkle Gebiet der Entstehung der Schmieröle aus dem Erdöl werfen dürfte, da deren Aehnlichkeit mit den Styrolverbindungen uns damals sogleich in die Augen sprang. In der That zeigt sich diese nicht allein in deren Verhalten gegen chemische Agentien (Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxydationsmittel) sondern auch darin, dass die Styrolverbindungen, insbesondere die mit mehreren Methylgruppen im Benzolkern, ausgesprochen (viskose) zähflüssige Eigenschaften besitzen. So zum Beispiel gab das Styrolxylol im Viscosimeter die Zahl 2.1, während ein mittelgutes Schmieröl aus elsasser Erdöl die Zahl 15 und ein sehr gutes aus kaukasischem Erdöl die Zahl 35 gab. Die Ueberlegung, in welchem Zusammenhange wohl derartige Verbindungen mit den Schmierölen stehen könnten, führte zu folgender Betrachtung:

Wir wissen, dass die Eigenschaft der Zähflüssigkeit keineswegs an dem höheren Siedepunkt der Erdölfractionen haftet, denn es gibt eine grosse Anzahl von Erdölen, welche nur sehr wenig zähflüssige Bestandtheile enthalten und deshalb für die Gewinnung guter Schmieröle ungeeignet sind. Hierzu gehören alle Erdöle, deren höher (über 250°) siedende Fractionen starke Ausscheidungen von festem Paraffin geben, wie das elsasser und Tegernsee-Erdöl, sowie die galizischen und ein grosser Theil der pennsylvanischen Erdöle.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3169.