

Auch die Analyse ergiebt andere Werthe:

Analyse: Gef. Procente: C 76.32, H 6.48, N 17.57, 17.64.

Der Körper ist wahrscheinlich aus dem Diäthylentriphenylhydrazin durch Ammoniakabspaltung entstanden, ich habe aber keine Formel, welche diesem Vorgange Rechnung trägt, aus den gefundenen Werthen aufstellen können.

357. J. Baruch: Zur Constitution der Behenolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor Kurzem haben A. Holt und ich<sup>1)</sup> ein Oxim der Oxybrassidinsäure beschrieben, welchem wir die Formel C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>.C:C.CO<sub>2</sub>H  
V  
 N.OH

gaben. In derselben sowie auch in der von uns benutzten Formel der Behenolsäure,  $C_{19}H_{39}.C:C.CO_2H$ , war, wie wir damals ausdrücklich hervorhoben, die doppelte (resp. dreifache) Bindung zwischen dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoff keineswegs als bewiesen, sondern lediglich der vorläufigen einfacheren Formulirung wegen angenommen.

Das Oxybrassidinsäureoxim hatten wir durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in ein isomeres Product übergeführt, welchem wir die Formel  $C_{19}H_{39} \cdot C \cdot CO \cdot CO_2H$  beilegen zu

NH

sollten geglaubt hatten, weil es nicht mehr wie die Ausgangssubstanz beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydroxylamin abgespalten.

Aus der von mir fortgesetzten Untersuchung scheint zunächst hervorzugehen, dass die genannten Verbindungen zwei Wasserstoffatome mehr enthalten, als früher bei ihrer Formulirung angenommen wurde.

Zu dieser wie zur Formulirung der zugehörigen Oxybrassidinsäure hatte uns ein, für die um zwei Wasserstoffe reichere Formel bisweilen etwas zu niedrig gefundener Wasserstoff- und desgl. ganz wenig zu hoch gefundener Kohlenstoffgehalt veranlasst. Die Unterschiede in der Elementarzusammensetzung gemäss den beiden fraglichen Formeln  $C_{22}H_{40}O_3$  und  $C_{22}H_{42}O_3$  sind allerdings recht gering. Für die Oxybrassidinsäure wollen wir daher die Frage, welche von diesen beiden Formeln die richtige ist, vorläufig noch offen lassen. Bei dem Oxim und dessen Umlagerungsproduct stimmen aber auch die meisten Analysen noch etwas besser zu den um zwei Wasserstoffe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 838.

reicherem als zu der früheren Formel, wie die nochmalige Zusammensetzung der früher (loc. cit. S. 838) mitgetheilten Zahlen zeigt.

		Gefunden		Berechnet für	
		I.	II.	$C_{22}H_{41}O_3N$	$C_{22}H_{43}O_3N$
Oxybrassidinsäureoxim	C	71.84	72.01	71.94	71.54
	H	12.04	12.13	11.20	11.66
	N	3.96	4.19	3.81	3.79
Oxybrassidinsäureoximäthylester	C	72.57	72.26	$C_{24}H_{45}NO_3$	$C_{24}H_{47}NO_3$
	H	11.73	12.10	11.39	11.83
	N	3.76	—	3.54	3.52
Umlagerungsproduct des Brassidinsäureoxims	C	71.23	72.08	$C_{22}H_{41}O_3N$	$C_{22}H_{43}O_3N$
	H	11.14	11.77	11.20	11.66
	N	3.93	—	3.87	3.79
Ester des Umlagerungsproductes	C	72.26	72.15	$C_{24}H_{45}NO_3$	$C_{24}H_{47}NO_3$
	H	11.10	11.94	11.39	11.83
	N	3.30	3.55	3.54	3.52

Nicht unmöglich wäre es, dass bei der Darstellung des Oxybrassidinsäureoxims aus Oxybrassidinsäure, welche nach dem Verfahren von Auwers<sup>1)</sup> so ausgeführt wurde, dass 1 Mol. Oxybrassidinsäure 2 Stunden lang mit überschüssigem ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) sowohl salzaurem Hydroxylamin wie Aetznatron gekocht wurde, ausser der Oximirung des Ausgangsproducts diesem durch das Hydroxylamin auch noch zwei Wasserstoffe zugeführt würden.

Für das Oxybrassidinsäureoxim darf man also wohl die gegen früher um zwei Wasserstoffe reichere Formel  $C_{22}H_{43}NO_3$  und die Constitution  $C_{21}H_{41}(N \cdot OH) \cdot CO_2H$  annehmen; das isomere Umlagerungsproduct aber besitzt, wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, bei derselben Rohformel,  $C_{22}H_{43}NO_3$ , eine davon gänzlich verschiedene Constitution, welche mit der bekannten Beckmann'schen Umlagerungsreaction der Oxime zusammenhängt.

Durch Spaltung des Umlagerungsproductes mit conc. Salzsäure im Rohr erhält man nämlich einerseits eine stickstofffreie Säure von der Zusammensetzung,  $C_8H_{17}CO_2H$ , die nichts weiter als Pelargonsäure ist, und andererseits eine Amidosäure. Letztere besitzt die Formel  $C_{12}H_{24}(NH_2)CO_2H$  einer Amino-(13)-triskaidekansäure.

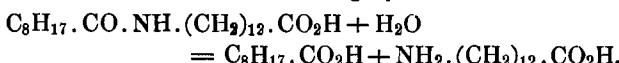
Der Mechanismus der aufeinander folgenden Reactionen erklärt sich leicht, sobald man die Stelle der dreifachen Bindung in der Behenolsäure nicht mehr zwischen dem  $\alpha$  und  $\beta$ , sondern dem 13. und

1) Diese Berichte 22, 604.

14. Kohlenstoff ( $\text{CO}_2\text{H} = 1$ ) annimmt, also folgende Formel der Benzenolsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , zu Grunde legt. Die Reaktionen verlaufen dann in folgenden Einzelphasen:

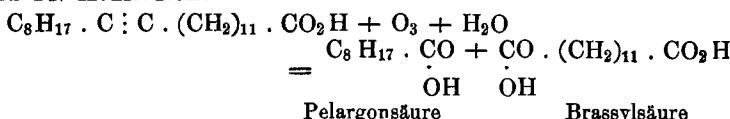
Das Oxybrassidinsäureoxim,  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}(\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , lagert sich  
 $\text{N} \quad \text{OH}$

mit conc. Schwefelsäure, entsprechend der Beckmann'schen Reaction, um in Pelargonyl-amino-(13)-triskaidekansäure,  $C_8H_{17} \cdot CO \cdot NH(C_2H_5)_{12} \cdot CO_2H$ . Letztere Verbindung spaltet sich nach dem Schema:

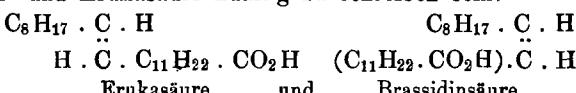


in Pelargonsäure und Amino-(13)-triskaidekansäure<sup>1)</sup>.

Diese letztere Spaltung verläuft ganz in demselben Sinne wie die Oxydation der Behenolsäure, welche kürzlich v. Grossmann<sup>2)</sup> beobachtet hat. v. Grossmann erhielt dabei als Spaltungsprodukte Pelargonsäure und Brassylsäure und erklärt deren Bildung bereits in derselben Weise, wie dies unsererseits oben geschehen ist, durch Annahme der dreifachen Bindung der Behenolsäure zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoff;



Wenn hiernach der Behenosäure die Formel  $C_8H_{17} \cdot C : C \cdot (CH_2)_{11} \cdot CO_2H$  zukommt, so dürften auch die Raumformeln der Brassidin- und Erukasäure künftig zu schreiben sein:



Dem entsprechen auch die neuesten Beobachtungen von Fileti<sup>3)</sup>, welcher bei der Oxydation der Erukasäure mit Salpetersäure Nonyl- und Brassylsäure erhielt.

1) Ich möchte nicht unterlassen hier zu erwähnen, dass mir Hr. Prof. Paul Jacobson in Heidelberg bereits unter dem 10. October 1892 einen Arbeitsplan mittheilte, nach welchem er die Stelle der dreifachen Bindung in der Stearolsäure und Behenolsäure dadurch festzustellen gedachte, dass er an diese Säuren zuerst Wasser anlagern und die entstehenden Verbindungen in Oxime umwandeln wollte, welche er nach Beckmann umzulagern und dann zu spalten beabsichtigte. Hr. Jacobson verzichtete damals wegen der in meinem Laboratorium im Gang befindlichen ähnlich gerichteten Arbeiten über Behenol- und Stearolsäure auf seinen Plan, es ist aber ersichtlich, dass der letztere alle Thatsachen, wie sie sich schliesslich bei der Behenolsäure ergeben haben, bereits scharf voraussieht.

<sup>2)</sup> v. Grossmann, diese Berichte 26, 648.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. 48, S. 72.

Das Auftreten von Azelaïnsäure, welche v. Grossmann unter den Oxydationsproducten der Behenolsäure mit rother rauchender Salpetersäure beobachtete, wie der Arachinsäure bei der Kalischmelze der Eruka- und Brassidinsäure ist danach wohl auf eine Verschiebung der dreifachen resp. doppelten Bindung durch die Einwirkung der betreffenden Reagentien zurückzuführen.

Bezüglich der Darstellung und äussernen Eigenschaften des jetzt mit dem Namen Pelargonylamino-(13)-triskaidekansäure zu bezeichnenden Umlagerungsproductes des Oxybrassidinsäureoxims ist dem früheren Nichts hinzuzufügen.

Die Spaltung der Pelargonylamino-(13)-triskaidekansäure erzielt man am besten durch 3—4 stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 230—250°.

Der Rohrinhalt, welcher eine graue halbfeste Masse bildet, wird mit heissem Wasser digerirt, wobei der grösste Theil der Amidosäure als salzaures Salz in Lösung geht, während Pelargonsäure und etwas unverändertes Umlagerungsproduct als Oel ungelöst bleibt. Nach dem Filtriren wird die wässrige Lösung zunächst mit Aether ausgeschüttelt, um alle Pelargonsäure vollständig zu entfernen. Die wässrige Lösung, zur Krystallhaut eingedampft, giebt beim Erkalten eine weisse, krystallinische Verbindung, welche mit wenig Alkohol und viel Aether gewaschen werden muss, da sie sonst beim Waschen mit Wasser Verlust von Salzsäure erleidet und in ein amorphes Product übergeht. Das so gewonnene Salz ist im kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich, schmilzt bei 132° und besitzt die Zusammensetzung  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  der salzauren Amino-(13)-triskaidekansäure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{NClO}_2$ .

Procente: C 58.75, H 10.54, Cl 13.37, N 5.26.

Gef. » » 58.80, » 10.45, » 13.43, » 5.41.

**Pelargonsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ .** Das zweite in Wasser unlösliche Spaltungsproduct, welches neben geringen Mengen unveränderter Pelargonylamino-(13)-triskaidekansäure aus Pelargonsäure besteht, wird am besten durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Das dabei mit den Wasserdämpfen übergehende Oel wird in Soda gelöst und filtrirt, um es von etwa mitgerissener unzerlegter Ausgangsstanz zu befreien. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich der Aether abdestillirt.

Die Analysenzahlen stimmen mit den für Pelargonsäure geforderten überein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

Procente: C 68.36, H 11.40.

Gef. » » 68.29, » 11.59.

Das Baryumsalz der Pelargonsäure wurde dargestellt durch Kochen der Pelargonsäure mit Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Filtriren. Aus dem heissen Filtrat krystallisiert das Baryumsalz in weissen atlasglänzenden Blättchen. Bei  $120^{\circ}$  getrocknet ergaben diese:

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{34}O_4Ba$ .

Procente: Ba 30.37.

Gef.      »      » 30.40.

Von der salzauren Aminotriskaidekansäure sind folgende Abkömmlinge dargestellt worden:

Platinchlorid giebt mit der salzauren Lösung der Amino-tris-kaidekansäure einen gelben, in kaltem Wasser schwer löslichen kristallinischen Niederschlag des salzauren Amino-(13)-triskaidekansäureplatinchlorids,  $[HCl \cdot NH_2 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CO_2H]_2 + PtCl_4$ .

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{56}N_2O_4PtCl_4$ .

Procente: Pt 22.37.

Gef.      »      » 22.30.

Aus ihrem salzauren Salz erhält man die freie Aminotriskaidekansäure, indem man die wässrige Lösung des ersteren mit frisch gefälltem Silberoxyd heiss digerirt. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten das aminotriskaidekansäure Silber,  $NH_2(CH_2)_{12}CO_2Ag$ , aus, welches durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die freie Aminotriskaidekansäure liefert. Diese Säure bildet ein weisses kristallinisches Pulver, welches bei  $163^{\circ}$  schmilzt. In kaltem Wasser und Alkohol ist sie ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. Die Baryum-, Calcium- und Silbersalze sind in Wasser schwer löslich. Das letztere ist lichtunbeständig. Eine ungesättigte Verbindung ist die Aminosäure nicht, da sie Brom nicht entfärbt.

Der salzaure Amino-(13)-triskaidekansäureäthylester,  $HCl \cdot NH_2 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CO_2C_2H_5$ , wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der salzauren Aminotriskaidekansäure gewonnen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert nach dem Eindampfen und Abkühlen des Rückstandes in einer Kältemischung der salzaure Ester aus. Er bildet einen in schönen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher sehr leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich ist, bei  $145^{\circ}$  schmilzt und einen intensiv bitteren Geschmack besitzt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{31}NO_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 61.32, H 10.90, N 4.77, Cl 12.07.

Gef.      »      » 60.52, » 11.20, » 5.24, » 12.00.

Aus der wässrigen Lösung dieses salzauren Salzes wird durch Sodalösung der Aminotriskaidekansäureäthylester in Form eines weissen

Niederschlags gefällt, welcher aus wässrigem Alkohol umkristallisiert bei 73° schmilzt. Dieser Ester reagiert stark alkalisch<sup>1)</sup>.

**Oxybrassidinsäure und Hydrazin.** 1 Molekül Oxybrassidinsäure, 1 Molekül Hydrazinsulfat und 3 Moleküle Aetznatron wurden in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Seife wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols in Wasser gelöst, kalt mit verdünnter Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene, stickstoffhaltige Product aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 56°.

Den Analysen zufolge liegt das Hydrazid der Oxybrassidinsäure, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> · C · (CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub> · CO<sub>2</sub>H



Analyse: Ber. für C<sub>44</sub>H<sub>64</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.

Procente: C 75.00, H 11.93, N 3.97.

Gef.      »      » 74.92, 75.19, » 12.17, 11.84, » 3.75.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 358. Ernst Täuber: Ueber Nitrooxy- und Nitroamidoazoverbindungen.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Amidoazoverbindungen werden fast ausschliesslich durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf aromatische Amine, sei es direct, sei es durch Vermittlung von Diazoamidooverbindungen erhalten.

Man konnte, um zu neuen Amidoazoverbindungen zu gelangen, daran denken, solche aus Oxyazoverbindungen herzustellen, durch Ersatz der Hydroxylgruppe mittels der Amidogruppe.

Ein directer Ersatz beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak liess sich am ehesten bei den Azofarbstoffen des o-Nitrophenols erwarten, wie ja das letztere selbst in o-Nitranilin umgewandelt werden kann.

Der Versuch zeigte, dass die sulfurirten Azofarbstoffe des o-Nitrophenols sich ziemlich leicht in die entsprechenden Nitroamidoazosulfosäuren überführen lassen, viel glatter, als die Umwandlung von o-Nitrophenol in o-Nitranilin stattfindet, und ohne Bildung von Nebenproducten.

Man verfährt ganz allgemein in der Weise, dass man die betreffende Nitrooxyazosulfosäure mit der 3fachen Gewichtsmenge 20—

<sup>1)</sup> Entsprechende Arbeiten behufs Zerlegung der Stearol- und der Undekolsäure sind in meinem Laboratorium im Gange. Liebermann.