

135. A. Spieckermann: Ueber die Constitution der Behenoxyl- und Stearoxylsäure.

(Eingegangen am 26. März.)

Durch Einwirkung von 1 resp. 2 Mol. Hydroxylamin auf die aus der Behenolsäure durch Oxydation mittels Salpetersäure entstehende Behenoxylsäure $C_{22}H_{40}O_4$ bin ich (diese Berichte 28, 276) zu der Diketoxim- und Ketoketoximbehensäure gelangt.

Es ist mir im weiteren Verlaufe der Untersuchung nicht gelungen, die Diketoximbehensäure einer glatten Beckmann'schen Umlagerung zu unterwerfen; es entstehen Producte, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren stets noch Hydroxylamin abspalten. Dagegen geht die Ketoketoximbehensäure bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung ziemlich glatt in ein isomeres Amid über.

Zu der ätherischen Lösung von 1 Mol. der Ketoketoximsäure bringt man zu dem Zweck unter guter Kühlung nach einander in kleinen Portionen 3 Mol. Phosphorpentachlorid. Die Lösung wird dann vom unveränderten Chlorphosphor in kaltes Wasser gegossen, bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen und einige Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich dann ein Theil des Umlagerungsproductes in fast reinem Zustande ab. Nach einmaligem Umkristallisiren aus 95 procentigem Alkohol schmilzt die Substanz bei 116° . Sie ist die Pelargylamidobrassylsäure, $CH_3(CH_2)_7CONHCO(CH_2)_{11}CO_2H$.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{41}NO_4$.

Procente: C 68.93, H 10.70, N 3.66.

Gef. » » 68.52, » 11.10, » 3.66.

Sie ist in Aether wenig, in Ligroin und Wasser nicht, in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich.

Die Mutterlauge hinterlässt beim Verdampfen einen weissen Rückstand, der ein Gemisch der vorigen Verbindung mit deren Spaltungsproducten ist, die ihre Entstehung wohl der hydrolytischen Wirkung der nascirenden Salzsäure verdanken.

Die Spaltung der Pelargylamidobrassylsäure geschah in der Weise, dass je 2 g der Rohsubstanz mit der 10fachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) 3—4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt wurden. Der Rohrinhalt wurde der Dampfdestillation unterworfen. Es geht zunächst ein farbloses Oel über, das mit Aether aufgenommen und getrocknet wurde. Es ist in Soda löslich, erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann bei 12° , und erwies sich durch die Analyse als

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O_2$.

Procente: C 68.35, H 11.39.

Gef. » » 68.65, » 12.17..

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

Procente: Ba 30.36.

Gef. » » 30.37.

Die Flüssigkeit im Destillirkolben wird mit Natron alkalisch gemacht und nochmals destillirt. Die übergehende alkalisch reagirende Flüssigkeit wird in verdünnter Salzsäure aufgefangen, die Lösung eingedampft und mit Platinchlorid gefällt. Das gelbe krystallinische Salz erwies sich als

Platinsalmiak, $(NH_4)_2PtCl_6$.

Analyse: Berechnet für $N_2H_4PtCl_6$.

Procente: Pt 43.92.

Gef. » » 44.02.

Der alkalische Kolbeninhalt wird durch Filtriren von Harzen befreit und mit Salzsäure angesäuert. Der ausfallende weisse Niederschlag wird mit viel Wasser mehrmals ausgekocht. Es hinterbleiben geringe Mengen Harze, während der Haupttheil aus dem Filtrat in weissen Flocken ausfällt, die in heissem Wasser wenig, in kaltem nicht löslich sind und aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiren. Schmp. 112°. Die Verbindung ist

Brassylsäure, $C_{13}H_{24}O_4$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{24}O_4$.

Procente: C 63.93, H 9.84.

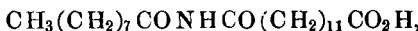
Gef. » » 63.66, » 10.19.

Silbersalz: Ber. für $C_{13}H_{22}O_4Ag_2$.

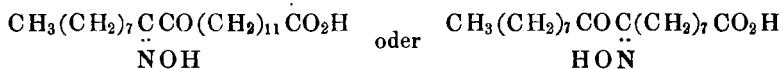
Procente: Ag 47.07.

Gef. » » 46.96.

Der Rest der sauren Flüssigkeit wird zur Staubtrockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgekocht; hierbei geht nichts in Lösung, eine Aminosäure ist also nicht vorhanden. Dass der gesammte Stickstoff aus dem Amid in der That als Ammoniak abgespalten wird, ergab ein mit der reinen Verbindung angestellter quantitativer Versuch. Dem durch Umlagerung der Ketoketoximbehensäure entstandenen Amid kommt daher die Zusammensetzung



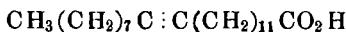
dieser selbst daher die Formel



zu. Die Constitutionsformel der Behenoxylsäure ist dann

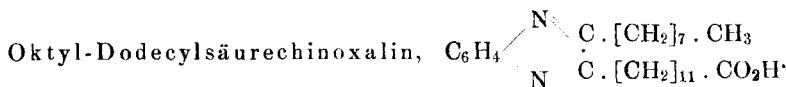


wie dies gemäss der für die Behenosäure bewiesenen Formel



zu erwarten war.

Zur Bestätigung ihres 1,2-Diketocharakters wurde das Verhalten der Behenoxylsäure gegen *o*-Phenyldiamin untersucht. Die alkoholische Lösung von 1 Mol. Säure mit 1 Mol. *o*-Phenyldiaminchlorhydrat wurde einige Minuten erwärmt, dann mit viel Wasser verdünnt und das sich abscheidende Oel mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Wasser bis zum Aufhören der Salzsäurereaction gewaschen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterbleibt eine weisse Masse, die bei 45° schmilzt, in Wasser und Ligroïn nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Es ist das



Analyse: Ber. für C₂₈H₄₄N₂O₂.

Procente: C 76.36, H 10.00, N 6.36.

Gef. » » 76.13, » 10.29, » 6.71.

Die Verbindung hat den basischen Charakter völlig eingebüsst; sie löst sich nicht in Salzsäure und bildet nur in absolut ätherischer Lösung ein Chlorhydrat. In verdünnter Soda ist sie in der Kälte löslich. Die salzaure alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid ein anfangs öliges hellgelbes Platinchloriddoppelsalz (Pt 15.08, gef. 14.46).

Im Anschluss an die frühere Mittheilung sei noch Folgendes bemerkt: Die hellgelben Lösungen der Behenoxylsäure entfärben sich im directen Sonnenlicht unter Bildung eines sehr leicht löslichen, niedrig schmelzenden, bisher noch nicht genauer untersuchten Produktes. — Der Schmelzpunkt der Behenoxylsäure hat sich durch weitere Reinigung auf 95° erhöhen lassen. — Für die Darstellung der Ketoketoximsäure hat es sich praktisch erwiesen, die Verhältnisse so zu wählen, dass etwas unveränderte Diketosäure verbleibt, die sich dann durch Krystallisiren aus Benzol leicht entfernen lässt. — Die so dargestellte Oximverbindung schmilzt scharf bei 85—86°. Die bei ihrer ersten Darstellung aufgefundenen stickstofffreie, für Behensäure gehaltene Verbindungen hat sich als Arachinsäure erwiesen, die der Behenoxylsäure hartnäckig anhaftet, wie ich später öfter zu beobachten Gelegenheit hatte.

Für die aus Stearolsäure durch Oxydation mit Salpetersäure entstehende Stearoxylsäure ist bisher nur die Diketoximverbindung beschrieben. Wie bei der Behenoxlsäure lässt sich auch die Ketoketoxim-stearinsäure darstellen. Schmp. 76—81°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{33}NO_4$:

Procente: C 66.06, H 10.09, N 4.28.

Gef. » » 66.30, » 10.31, » 4.40.

Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid lagert sie sich in die
Pelargylamidazelaïnsäure
um.

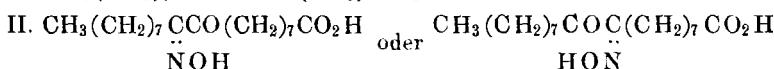
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{33}NO_4$.

Procente: N 4.28.

Gef. " " 4.48.

Dieses zerfällt bei der hydrolytischen Spaltung mittels Salzsäure (1.19) im Rohr bei 100° in Pelargonsäure, Azelaïnsäure und Ammoniak.

Hieraus ergeben sich für die Pelargylamidazelaïnsäure (I), die Ketoketoximstearinsäure (II) und die Stearoxylsäure (III) folgende Constitutionsformeln:



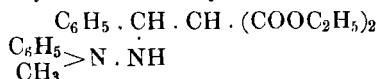
Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

136. J. Goldstein: Ueber das Verhalten von aromatischen Basen gegen Benzal- und Furfuralmalonsäureester.

(Eingegangen am 26. März.)

Im Verfolg meiner gleich betitelten Arbeit¹⁾ habe ich noch einige weitere Basen an die obengenannten Ester additionell anzulagern versucht; zunächst das unsymmetrische Methylphenylhydrazin, um dadurch zur genauen Kenntniss desjenigen Ammoniakrestes zu gelangen, mit welchem das Phenylhydrazin die Anlagerung bewirkt, dann das Piperidin und das Coniin, um neue Ringbildungen zu erzielen, was mir auch beim Coniin geglückt ist.

β -Methylphenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester.



Die Addition von Methylphenylhydrazin an den Benzalmalon-säureester verläuft ganz ähnlich wie die des Phenylhydrazins. Die nach zwei Tagen sirupdick gewordene Masse krystallisiert beim Reiben. Aus 93 proc. Alkohol umkrystallisiert, bildet sie ein weisses krystallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich ist.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1450.