

in leicht rein gewinnbarer Form gewonnen worden. Spuren Mannose können jedoch vorhanden gewesen sein, und auch Ost konnte beim Umwandeln von Glucose in Fructose die Mannose höchstens in Spuren nachweisen.

Das Glykosazon kann demzufolge höchstens spurenweise aus Mannose entstanden sein, und ebenfalls nur zum Theil aus Fructose, denn, wenn auch diese Ketose aus einem Theile der Glucose anfänglich entstanden ist, so muss sie doch durch das lange Kochen mit Säure zum grössten Theil in Lävulinsäure, Ameisensäure, huminartige Stoffe, Oxymethylfurfurol etc. zersetzt sein.

Es beweist dieser Versuch also ebenfalls, dass in den Syrupen noch viel Glucose enthalten gewesen ist.

Galactose war, wie gesagt, nicht zu finden, dagegen möchte ich über die Bildung von Spuren Mannose bei der energischen Hydrolyse der Kartoffelstärke keine Meinung äussern.

### 3. Schlussfolgerung.

Als Resultat aus den beschriebenen Versuchen ziehe ich den Schluss, dass die von Ulander und mir aus den Flechten der Gruppe des Renthiermooses (*Cladonia* etc.) durch lange Hydrolyse mit 6—7-procentiger Schwefelsäure neben Glucose in erheblichen Mengen gewonnenen Glykosen, d. h. Mannose und Galactose, nicht durch Umwandlung von Glucose in dieselben, sondern wirklich durch Hydrolyse der Hemicellulosen, d. h. des Mannans und des Galactans der Materialien, entstanden sind.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

### 345. F. Krafft: Ueber einige Derivate der Sebacinsäure.

(Eingegangen am 8. Juni 1906.)

Wenn man die Ursache für das Auftreten der so zahlreichen Kohlenstoffverbindungen nicht nur in der hohen Werthigkeit oder Valenz des Kohlenstoffatoms erblickt — welche dasselbe ja mit mehreren anderen, sich in Bezug auf Bildung von Derivaten wesentlich sparsamer zeigenden Elementen theilt, und hinsichtlich deren es ja von vielen noch höherwerthigen Elementen übertroffen wird —, sondern diese Ursache auch in der scheinbar kaum begrenzten Verbindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome mit einander und in ihrer gegenseitigen Anziehung, wie sie sich schon in den Eigenschaften des Elements Kohlenstoff äussert, sucht: dann gewinnt auch für »offene« Kohlenstoffketten

die noch wenig discutierte Frage nach einer räumlich concentrischen Lagerung der Kohlenstoffatome sofort ein ganz erhebliches Interesse. An wichtigen Problemen in dieser Richtung fehlt es auch in der aliphatischen Reihe nicht. Man kann beispielweise dem vorwiegenden Auftreten sechs- und fünfgliedriger geschlossener Ringe die Existenz der Kohlehydrate mit sechs und fünf Kohlenstoffatomen gegenüberstellen und fragen: Warum sind in den natürlichen Vorkommnissen der Zuckergruppe vorzugsweise Systeme mit sechs oder mit fünf Kohlenstoffatomen, und Condensationen solcher Systeme, bekannt? Spielt nicht auch hier die natürliche Tendenz des Kohlenstoffatoms, möglichst zusammengelagerte, kreisförmige oder concentrische Systeme zu bilden, eine ausschlaggebende Rolle?

Wenn auch in grösseren aliphatischen Atomverkettungen in gleichem Sinne das Bestreben einer möglichsten Concentration der Kohlenstoffatome vorhanden ist, können Ringschliessungen für sauerstoffärmere Substanzen, selbst mit langer Kohlenstoffkette, nicht auf wesentliche Schwierigkeiten stossen, falls diese Anschauungsweise tiefere Bedeutung hat.

In der Literatur liegen manche dahingehende Angaben, obwohl nur wenig durchgearbeitet, vor. Zu den älteren derartigen Notizen gehört die Beschreibung eines Dekamethylenimins,  $C_{10}H_{20}NH$ , aus Dekamethyldiaminchlorhydrat,  $(NH_3Cl) \cdot (CH_2)_{10} \cdot (NH_3Cl)$ , von Phookan und mir<sup>1)</sup> dargestellt. Es wurde bereits damals durch das Verhalten der Substanz wahrscheinlich gemacht, dass im Dekamethylenimin ein elfgliedriger Ring vorliege; jedoch erübrigte, wie wir am Schluss der Mittheilung betonten, noch der Beweis für diese Annahme. Derselbe ist nunmehr von Hrn. K. Krell und mir durchgeführt worden.

Zunächst erschien es nothwendig, die Darstellungsmethode des Dekamethylenimins, die nach den früheren Angaben hinsichtlich der Ausbeute sehr schwankt und bei unrichtigem Erhitzen des Dekamethyldiaminchlorhydrats ganz versagen kann, zu einer einfachen und sicheren Operation zu machen. Sie wird zu einer solchen, wenn man nicht das isolirte salzsaure Diamin unter vermindertem Druck erhitzt, sondern das Reactionsproduct, das man nach der Reduction des Oktomethyldicyanids (aus Sebacinamid) erhält, und das aus etwa 80 pCt. Chlornatrium und 20 pCt. salzsaurem Dekamethyldiamin besteht. Man gewinnt diese Masse dadurch, dass man 1 Theil des Dicyanids in 30 Theile absolutem Alkohol löst und 3 Theile Natrium, welches mit wenig Quecksilber amalgamirt ist, anfangs unter guter Kühlung, sodann bei 20°, unter zeitweisigem Umschütteln

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2252 [1892].

etwa zwei Tage lang, nach allmählichem Hinzufügen, einwirken lässt und schliesslich nach der Neutralisation mit stark verdünnter Salzsäure zur Trockne bringt. Dieser Trockenrückstand wird gepulvert, in Retorten aus schwer schmelzbarem Glase von 60 ccm Inhalt gefüllt und an der Wasserluftpumpe unter 100–120 mm Druck zuerst im Luftbad langsam bis zur beginnenden Sublimation, dann direct mit voller Flamme erhitzt. Es sublimirt alsbald eine gelbweisse Masse von wachsartiger Consistenz und eigenartigem Geruch, zum grössten Theil aus Salmiak und dem Chlorhydrat des Dekamethylenimins bestehend. Die Ausbeute an Sublimat beträgt 65–70 pCt. der Theorie, wenn man die angegebenen Bedingungen inne hält, indem die mechanische Zertheilung, vielleicht auch eine Contactwirkung des Chlornatriums, die Zersetzung und Sublimation wesentlich erleichtern. Man zersetzt das Sublimat mit concentrirter Kalilauge, wobei sich die freie Iminbase als schwach gefärbtes Oel abscheidet, welches man unter Minderdruck rectificirt, indem man die Veränderlichkeit der Iminbase an kohlendioxxydhaltiger Luft berücksichtigt.

Das Dekamethylenimin,  $C_{10}H_{20}NH$ , resultirt dann als farblose Flüssigkeit, Sdp. 100–102° unter 13 mm, und zwar erhält man das halbe Gewicht des ursprünglich zur Darstellung des Diamins verwendeten Oktomethylendicyanids. Derart ist das Präparat also verhältnissmässig sehr leicht zu gewinnen.

Dekamethylenimin vereinigt sich mit Benzoylchlorid unter starker Wärmeentwicklung, die man durch Kältemischung und langsames Zufließenlassen möglichst vermeidet, und unter Salzsäureaustritt, zu

Benzoyldekamethylenimin,  $CH_2.(CH_2)_8.CH_2.N.CO.C_6H_5$ , das in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist und bei geringer Steighöhe der Dämpfe unter 0 mm ganz unzersetzt bei 175° siedet. Man erhält dieses Benzoylproduct noch leichter durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Imin, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kalihydrat, mit einer Ausbeute von 85 pCt. Nach der Rectification im Vacuum zu einer Krystallmasse erstarrt und scharf ausgepresst, schmilzt es bei 27.5–28°.

0.1348 g Sbst.: 0.390 g  $CO_2$ , 0.120 g  $H_2O$ . — 0.1852 g Sbst.: 0.01166 g  $NH_3$ .

$C_{17}H_{25}NO$ . Ber. C 78.6, H 9.74, N 5.40, O 6.17.

Gef. » 78.90, » 9.88, » 5.18, » 6.04.

Durch Behandlung mit geeigneten Oxydationsmitteln lässt sich das Benzoyldekamethylenimin leicht in Benzoylamidocaprinsäure,  $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_9.CO_2H$ , überführen. Man suspendirt je 1 g des Benzoylimins unter Erwärmen auf 35–40° in 25 g Wasser und fügt unter häufigem starkem Schütteln eine Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 30 g Wasser cubikcentimeterweise sehr langsam hinzu.

Nach 4—5 Stunden ist die Permanganatfärbung völlig verschwunden, worauf man vom ausgeschiedenen Manganoxyd abfiltrirt und das in Lösung befindliche Kaliumsalz der Säure durch Zusatz der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung zersetzt. Die ölförmig ausfallende Benzoylamidocaprinsäure erstarrt nach kurzem Stehen zu einer weissen Krystallmasse, die man abfiltrirt, auswäscht und auf Thonplatten trocknet. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt in Folge der leicht weiter gehenden Oxydation meist nur 35–40 pCt. der Theorie; bei stärkerem Erwärmen, z. B. auf 60°, wird mehr als das Doppelte der berechneten Permanganatmenge zerlegt, indem die Ausbeute zuletzt auf wenige Procente sinkt; in der Kälte zu oxydiren, gelang jedoch auch unter Anwendung der Schüttelmaschine nicht.

Die Benzoylamidocaprinsäure löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, ebenso in concentrirten Mineralsäuren; aus Weingeist oder heissem Wasser erhält man sie in kleinen, weissen Krystallen vom Schmp. 74°.

0.1542 g Sbst.: 0.3942 g CO<sub>2</sub>, 0.124 g H<sub>2</sub>O. — 0.1748 g Sbst.: 0.01071 g NH<sub>3</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 70.04, H 8.67, N 4.31, O 16.48.

Gef. » 69.72, » 8.93, » 5.04, » 16.31.

Das Baryumsalz (C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba der Benzoylamidocaprinsäure scheidet sich sofort als weisser krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die Amidosäure in verdünntem Ammoniak löst, das überschüssige Ammoniak im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure entfernt und wässrige Chlorbaryumlösung vorsichtig zusetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.1780 g Sbst.: 0.0572 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 19.1. Gef. Ba 18.9.

Erhitzt man die Benzoylamidocaprinsäure für sich im Vacuum der Quecksilberpumpe, dann zerfällt sie in Benzoësäure und das Anhydrid der ω-Amidocaprinsäure, NH.(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>.CO, welches in kleinen Apparaten unter OmmDruck bei 200–205° überdestillirt und sich von der weit flüchtigeren Benzoësäure leicht trennen lässt. Das zunächst erhaltene, schwach gefärbte Oel ist nach eintägigem Stehen im Exsiccator zu einer weissen Krystallmasse vom Schmp. 64–66° erstarrt. Das ω-Amidocaprinsäureanhydrid ist in Alkohol sehr leicht, in Aether etwas schwerer löslich, von Kalilauge oder Natronlauge wird es beim Erwärmen gelöst.

0.2082 g Sbst.: 0.5406 g CO<sub>2</sub>, 0.2031 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 70.92, H 11.34.

Gef. » 70.82, » 10.84.

Erhitzt man eine klare Lösung der Benzoylamidocaprinsäure in concentrirter Salzsäure während zehn Stunden im Einschmelzrohr auf 110—120°, so hat sich nach dem Erkalten Benzoesäure ausgeschieden und die salzsaure Lösung, zur Trockne eingedampft, hinterlässt das Chlorhydrat der  $\omega$ -Amidocaprinsäure als weisse, zerfliessliche Krystallmasse. Die freie  $\omega$ -Amidocaprinsäure erhält man durch Zersetzen des Chlorhydrats mittels Silberoxyds und, nach Filtration vom Chlorsilber, Ausfällen des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff; man reinigt die Amidosäure schliesslich, indem man die alkoholische Lösung durch Aether ausfällt. Die  $\omega$ -Amidocaprinsäure,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , schmilzt gegen 164° unter Zersetzung. In Wasser löst sie sich sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol, in Aether nicht.

0.1406 g Sbst.: 0.3288 g  $\text{CO}_2$ , 0.1483 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Ber. C 64.09, H 11.33.

Gef. » 63.80, » 11.72.

Das Platindoppelsalz der Amidocaprinsäure krystallisirt, nach Zuzügen von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats, beim Eindunsten seiner concentrirten Lösung aus.

0.1694 g Sbst.: 0.0426 g Pt.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 24.85. Gef. Pt 25.14.

Die Versuche werden weiter fortgesetzt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

### 346. M. Stoecker und F. Krafft: Ueber Oxydation von Diphenyldiselenid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2$ .

(Eingegangen am 8. Juni 1906.)

Nachdem frühere Versuche<sup>1)</sup> die aromatischen Selen- und Tellur-Verbindungen kennen gelehrt haben, schien die Ausfüllung einer damals verbliebenen Lücke, durch Darstellung von Phenylseleninsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SeO}_2\text{H}$ , und Phenylselenosäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SeO}_3\text{H}$ , noch geboten. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden mit Selen-säure und Benzol ausgeführt; als geeignetes Ausgangsmaterial für beide Präparate erwies sich dann aber das Phenyldiselenid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2$ , Schmp. 63°. Wie freies Selen vermittelt Salpetersäure nur bis zur selenigen Säure oxydirt wird, dagegen bei Behandlung mit Chlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2813 [1893]; 27, 1761 und 1768 [1894]; 28, 1670 [1895]; 29, 424, 428, 443 [1896].